N° d'ordre 55 Année 1962

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
(Physique Supérieure)

par

Jean-Claude SOUILLAT
Licencié ès Sciences

SUJET :

Étude de l'émission verte du fluorogermanate de Magnésium

Soutenue le 17 Mars 1962, devant la Commission d'Examen.

MM. G. DÉJARDIN — Président
J. JANIN, R. GRANDMONTAGNE, M. DUFAY — Examinateurs

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1962

N° d'ordre 55 Année 1962

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
(Physique Supérieure)

par

Jean-Claude SOUILLAT
Licencié ès Sciences

SUJET :

Étude de l'émission verte du fluorogermanate de Magnésium

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Soutenue le 17 Mars 1962, devant la Commission d'Examen.

MM. G. DÉJARDIN — Président
J. JANIN
R. GRANDMONTAGNE — Examinateurs
M. DUFAY

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550016_0007

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD H.	Calcul Différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique Rationnelle et Appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
FLANDRIN	Géologie Appliquée
JANIN	Physique Expérimentale
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY J.	Astronomie
NIGON	Zoologie Expérimentale
GAUTHIER H.	Géologie
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Mathématiques
EYRAUD Ch.	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Botanique

Professeurs sans chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	DREUX	Chimie Organique
	LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
	TEICHNER	Chimie Industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILBERT	Physique Nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	BERSILLON	Physiologie Végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GEVIN	Géologie
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	COHEN-ADAD	Chimie
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie-Biologie

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

Professeurs sans chaire

MM.	POUTEAU-LATHAM	Minéralogie
	DREUX	Chimie Organique
	LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
	THIOULOUSE	Chimie Industrielle
	OAUDRY	Physique
	MERLIN	Chimie E.N.S.
	LAVAUD de GIOCATTY	Zoologie
	FRILLEUX	Physique Nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	DEBRAS	Physique Nucléaire
	PERRON	Mathématiques
	TURQUILLON	Physiologie Végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFOUGOUX	Physique
	LEROY	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
	USAN	Physique S.P.C.N.
	CHARLOT	Géologie Appliquée
Mlle	MAITROT	Physique
	CHAMEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUPAY M.	Physique
	GIRET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	NICOUL	Minéralogie
Mme	BRIGON	Physique Générale
	DEVIN	Géologie
	POMASSE	Mathématique
	MARTEL	Récent
	CHERY	Physique
	LEFEVRE	Mathématiques
	D'INCAU	Physique
	COLIN-AIAD	Chimie
	DEBERT	Mathématiques
Mlle	BAUTURON	Chimie-Biologie

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PINSON	Chimie
	ESCOUBE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. NOUX

Secrétaire Principal

M. TURNET

Ce travail a été effectué au Laboratoire de l'Institut de Physique Générale de l'Université de LYON.

Je veux exprimer ici ma vive gratitude à Monsieur le Professeur G. DEJARDIN, Directeur de cet Institut, pour l'intérêt constant qu'il a témoigné à mes recherches.

C'est avec une profonde reconnaissance que je veux remercier Monsieur le Professeur J. JANIN, qui a dirigé ces travaux et n'a cessé de me prodiguer de précieux conseils.

Je remercie également Messieurs R. GRANDMONTAGNE et M. DUFAY, qui ont bien voulu faire partie de mon jury.

J'adresse enfin mes remerciements à mes camarades de laboratoire pour l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter.

INTRODUCTION

Le fluorogermanate de magnésium activé par le manganèse a été l'objet de nombreux travaux ; notamment de la part de THORINGTON (1), KEMENY et HAAKE (2) et, dans ce laboratoire, de G. BARBE (3).

Toutefois, l'étude du produit sans activateur semblait intéressante.

Nous disposions d'échantillons de fluorogermanate de magnésium préparés, dans les mêmes conditions, avec des matériaux de grande pureté. L'activateur manganèse n'avait pas été introduit dans l'un d'entre eux que nous appellerons le produit de base B, ou produit à 0 % de Mn, tandis que les autres avaient été obtenus en ajoutant aux matériaux des doses de carbonate de manganèse telles que la concentration de l'activateur s'échelonne de 0,05 à 0,4 % *.

Le produit de base B, soumis au rayonnement d'une lampe de Wood présente une fluorescence jaune. Son spectre d'émis-

* Ces produits nous ont été fournis gracieusement par la Société C.P.V., grâce à l'obligeance de M. DELRIEU, Directeur du Département des Recherches & Développement de cette Société, et de M. DUPUY, Chef du Service de Fabrication des poudres luminescentes. Nous les en remercions vivement.

sion comprend les bandes rouges caractéristiques du Mn tétravalent (des traces de Mn préexistent sans doute dans les matériaux ou peuvent résulter d'une légère contamination au cours de la préparation des échantillons) et une très large bande s'étendant de 4700 à 6200 Å, avec un maximum d'intensité vers 5600 Å. Cette bande verte, qui disparaît vers 300° C pour le produit de base, existe aussi dans l'émission des produits activés, mais son intensité décroît rapidement à mesure que la concentration en Mn augmente. D'autre part, elle disparaît, pour les produits activés vers 200° C, mais on trouve à nouveau, vers 500° C, une émission verte légèrement plus intense, qui disparaît pour une température de 600° C environ (4).

Le but de ce travail est donc l'étude de ces différentes émissions vertes.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DU MATERIEL

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

a) - L'excitation de la fluorescence des différents produits a été réalisée à l'aide de deux sources :

Une lampe H P W 125 W. donnant principalement une radiation de longueur d'onde $\lambda = 3650$ Å.

Une lampe à vapeur de mercure à basse pression dont le capillaire en forme de spirale permet d'exciter les phosphors avec un flux énergétique accru. Cette lampe fournit principalement, dans l'ultraviolet, la radiation $\lambda = 2537$ Å.

La tension d'alimentation de ces lampes était stabilisée au moyen d'un régulateur à fer saturé.

b) - L'émission de luminescence a été étudiée à l'aide d'un monochromateur Hilger D 246 équipé d'un prisme de verre et d'un photomultiplicateur RCA 1 P 21 qui était disposé exactement derrière la fente de sortie du monochromateur. Le diviseur de tension destiné à fixer le potentiel de chaque étage du photomultiplicateur était monté sur les broches mêmes du support du tube, afin de réduire les causes d'instabilité.

La tension totale que nous avions fixée une fois pour toutes à 1100 volts était fournie par une alimentation stabilisée Jouan. Un microampèremètre sensible AOIP G 225 permettait de mesurer l'intensité du courant débité par le photomultipli-

cateur. Ce photocourant n'est pas proportionnel au flux d'énergie reçu par la fente d'entrée du monochromateur, pour une longueur d'onde donnée, car il dépend de la sensibilité de la photocathode et de la dispersion du monochromateur.

Pour faire un étalonnage en énergie du récepteur, nous avons mis à la place du phosphor un dépôt de magnésie dont le facteur de réflexion peut être considéré comme constant et très peu différent de 1 dans le domaine spectral étudié et nous avons remplacé la lampe excitatrice par une lampe à incandescence Mazda 500 Watts dont l'énergie du rayonnement pour chaque longueur d'onde avait été préalablement déterminée (tension de fonctionnement I08 Volts stabilisée par un Métox: La température de couleur du filament est alors de Tc = 2854° K). Les largeurs des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur, la distance phosphor - fente d'entrée, la valeur de la haute tension étaient les mêmes que pour les mesures de luminescence.

En désignant par α et α' les déviations du galvanomètre correspondant aux flux d'énergie E du phosphor et E' de la lampe étalonnée, pour une même longueur d'onde, on a :

$$E = \alpha \frac{E'}{\alpha'}$$

d'où une série de termes correcteurs E'/α' par lesquels il faudra multiplier α pour avoir l'énergie relative du phosphor en fonction de la longueur d'onde.

c) - Pour l'étude de la luminescence à basse température, nous avons utilisé un vase de Dewar en laiton muni d'une fenêtre de quartz (fig. 1).

Ce vase est constitué de deux parties réunies entre

elles par un joint torique en caoutchouc. La partie supérieure comporte un cylindre intérieur dans lequel on peut verser de l'azote liquide, ou introduire une résistance chauffante permettant d'atteindre 300° C environ. Sur le bas de la surface latérale de ce cylindre est situé un petit disque de cuivre rouge, au centre duquel est soudé un thermocouple et sur lequel nous effectuons les dépôts de phosphors.

La partie inférieure comporte, outre la fenêtre de quartz, une tubulure, munie d'un robinet, permettant de faire le vide à l'intérieur de l'enceinte. L'étanchéité au vide de la fenêtre de quartz est réalisée par un deuxième joint torique en caoutchouc. Ces joints présentent en outre l'avantage d'isoler thermiquement la fenêtre de quartz. Néanmoins, il faut envoyer sur cette fenêtre un léger courant d'air chaud pour empêcher la condensation de la vapeur d'eau,et faire le vide,avec une pompe à palettes Baudouin, à l'intérieur du vase de Dewar.

Le couple thermoélectrique permettant de mesurer la température du phosphor est du type fer - constantan. Son étalonnage a été réalisé au moyen de différentes températures repères : azote liquide (- 196° C), glace fondante (0°), eau bouillante (100° C), solidification de l'étain (231,9° C), solidification du plomb (327,4° C). La tension était mesurée à l'aide d'un galvanomètre AOIP G 225, fonctionnant en millivoltmètre.

d) - Pour l'étude de la luminescence aux températures supérieures à la température ambiante et pour étudier l'influence de l'atmosphère, nous avons été amenés à réaliser le montage suivant : Une canalisation à vide comprenant une pompe à palet-

tes Edwards et une pompe moléculaire Holweck permet d'obtenir une pression de l'ordre de 10^{-4} mm de Hg dans une enceinte de silice fondue. Une baguette de pyrex courbée en bout peut supporter un disque de pyrex (diamètre 20 mm) sur lequel on dépose le produit. Cette baguette est maintenue dans l'enceinte au moyen d'un rodage qui, en assurant l'étanchéité du vide, permet la mise en place de la pastille (fig. 2). La canalisation à vide est, d'autre part, reliée au détendeur d'une bouteille d'azote très pur, afin de pouvoir en remplir l'enceinte à une pression déterminée.

Cette enceinte est elle-même placée dans un four permettant de chauffer le produit de 20° à 600° C. La température est indiquée avec une précision suffisante (erreur maximale de l'ordre de 10° C) grâce à un couple thermoélectrique logé contre le disque. Il est du type BTE - CTE. Son étalonnage a été réalisé à l'aide des températures repères suivantes : azote liquide (- 196° C), glace fondante (0° C), eau bouillante (100° C), solidification de l'étain (231,9° C), solidification du plomb (327,4° C), solidification du zinc (419,5° C), solidification de Cl2 Pb (501° C), solidification de l'aluminium (659,7° C).

Une petite ouverture ménagée dans le four permettait à la fois d'irradier la substance et de recueillir la lumière émise sur le monochromateur.

Pour éviter les variations de température dues aux fluctuations du réseau électrique, la tension de chauffage du four était maintenue constante au cours des mesures au moyen d'un autotransformateur.

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

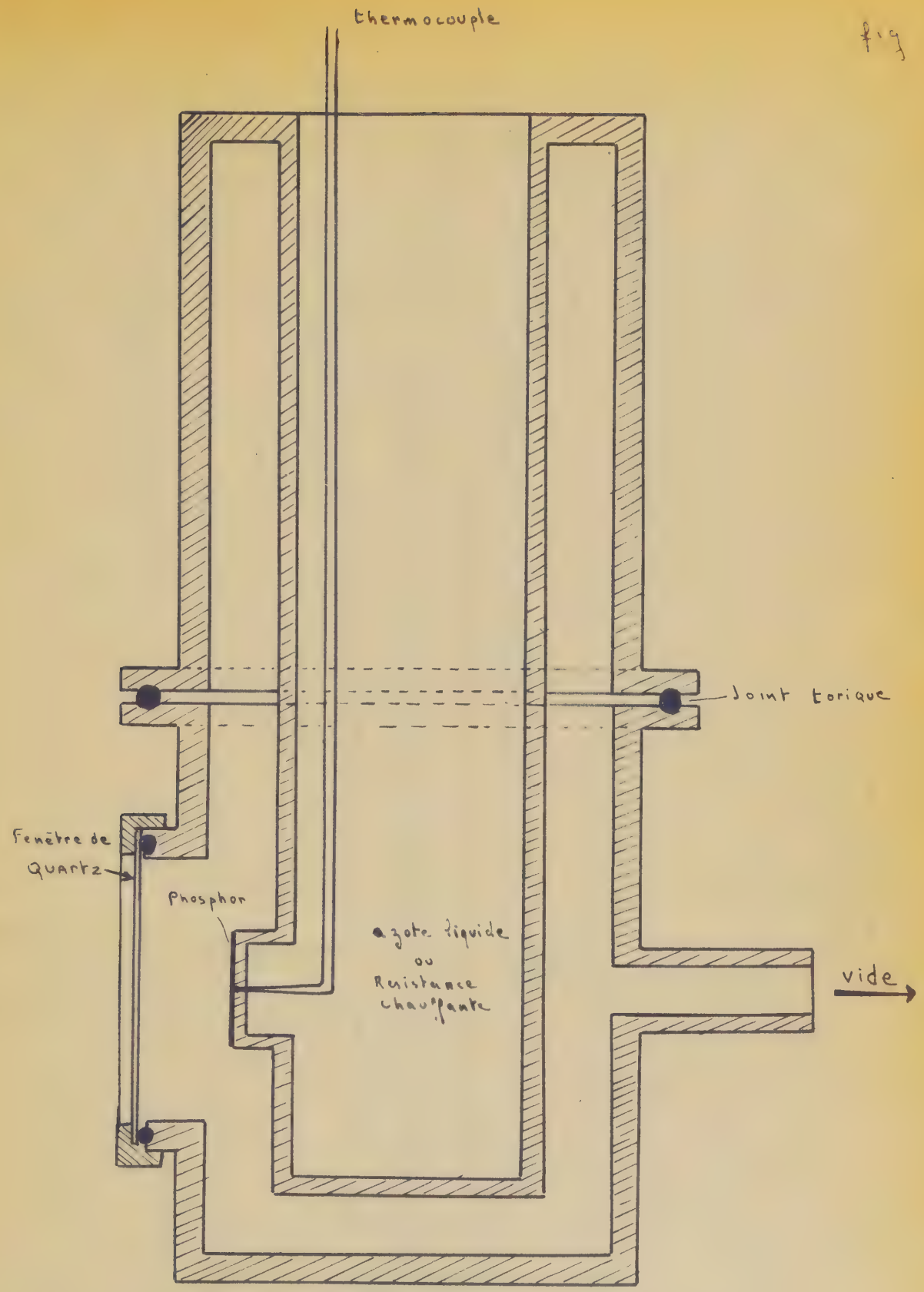
L'enregistrement des spectres de luminescence a été réalisé au moyen de deux spectrographes :

Un spectographe Huet du type A II équipé de deux prismes en flint et dont le domaine spectral s'étend de 3900 à 8000 Å (ouverture F/8, dispersion de 45 Å au mm pour 5000 Å et de 66 Å au mm pour 6500 Å).

Un spectrographe Huet 30 (ouverture F/I4,3, dispersion de 11 Å au mm vers 2500 Å et de 40 Å au mm vers 3400 Å), dont le domaine spectral s'étend de 2I00 à 7000 Å.

Les plaques utilisées étaient des Super-Panchro Lumière.

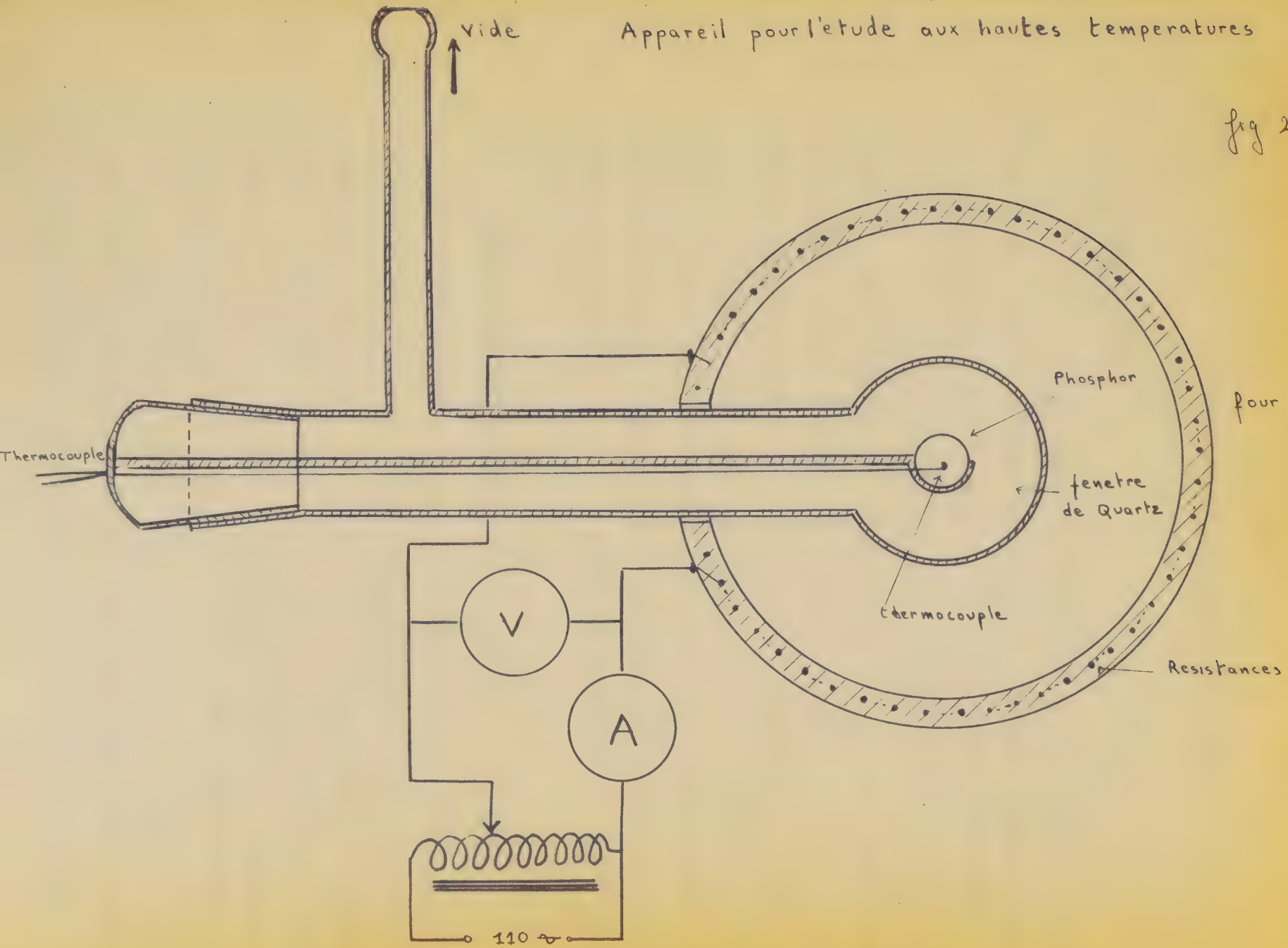
fig 1



Vase de Dewar pour l'etude aux basses temperatures

Appareil pour l'etude aux hautes temperatures

fig 2



CHAPITRE II

ETUDE DES SPECTRES D'EMISSION

a) - INTRODUCTION

On appelle spectre d'émission d'un produit luminescent l'ensemble des radiations émises par ce produit sous l'effet d'un rayonnement excitateur, de longueur d'onde convenable.

Ce rayonnement excitateur était fourni soit par une lampe de Wood HPW I25 ($\lambda = 3650$ Å), soit par une lampe à vapeur de mercure basse pression ($\lambda = 2537$ Å) ; mais, dans ce dernier cas, nous étions gênés par les raies $\lambda = 546I$ Å, $\lambda = 5768$ Å, et $\lambda = 5790$ Å, qui sont également émises avec une grande intensité et qui, étant diffusées par le phosphor, se superposaient avec la bande verte de fluorescence. Néanmoins, des mesures effectuées pour des longueurs d'onde voisines permettent de donner l'allure générale du spectre d'émission.

b) - METHODE EXPERIMENTALE

Dans tous les cas, nous utilisions la même quantité de produit (0,800 g.), car le flux d'énergie émis varie notablement avec l'épaisseur de la pastille de phosphor. Ces produits sont déposés sur les disques de pyrex ou de cuivre par sédimentation à partir d'une suspension dans de l'alcool méthylique rigoureusement pur et évaporation sous lampe infra-rouge.

La lumière émise par les différents produits est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur. Pour l'étude de la bande verte et des bandes rouges, nous avons conservé l'ou-

verture de la fente de sortie du monochromateur constante et fine, mais nous avons pris, pour le produit sans Mn excité par 3650 Å qui est peu lumineux, une fente d'entrée assez ouverte. Ceci n'est pas trop gênant, car la bande verte est beaucoup plus large que les différentes bandes rouges et il n'est donc pas nécessaire d'obtenir une grande définition.

Remarque : Certains phosphors utilisés, ayant été fabriqués ultérieurement ou n'ayant pas la même provenance que les premiers, on ne pourra comparer entre eux qu'une même série de produits.

I - SPECTRES D'EMISSION DU PRODUIT DE BASE

a) - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DE L'ENCEINTE

Nous avons opéré avec le produit sans Mn, successivement sous vide, en atmosphère d'azote pur (pression de 40 cm de Hg) et à l'air à la pression atmosphérique, entre 20 et 600° C.

Dans tous les cas, les spectres d'émission sont les mêmes quelle que soit l'atmosphère, aux erreurs d'expérience près. Nous n'opérerons donc par la suite qu'à l'air à la pression atmosphérique.

b) - EMISSION DU FLUOROGERMANATE SANS Mn EXCITE PAR λ = 3650 Å

Nous avons étudié le spectre d'émission du produit B de - I96° à 600° C. Il se compose (voir fig. 3) :

I°) d'une bande verte très large (de 4700 à 6200 Å) dont le maximum se situe à 5600 Å et dont l'énergie croît de - I90° C à 0° C environ, puis décroît quand la température

s'élève, pour disparaître vers 300° C. Cette bande ne réapparaît pas à une température plus élevée (voir fig. 4).

2°) de deux bandes rouges ($\lambda = 6300$ Å et $\lambda = 6600$ Å) semblant indiquer que le produit de base contient de très faibles traces de manganèse (elles correspondent aux deux bandes les plus intenses des produits activés et la faible luminosité ne nous permet pas d'utiliser une meilleure définition pour pouvoir séparer les cinq maxima).

Les énergies émises dans les bandes vertes et rouges sont du même ordre de grandeur à la température ordinaire (d'où la fluorescence jaune du produit). Vers 200° C, le produit prend une teinte légèrement rouge, car l'intensité de la bande verte diminue beaucoup et celle des bandes rouges augmente au contraire.

La loi de variation de l'intensité de la bande verte en fonction de la température :

$$I = \frac{Io}{1 + C\ e^{-\frac{\Delta E}{KT}}}$$

c'est-à-dire : $I = I'o\ e^{+\frac{\Delta E}{KT}}$ (sauf pour $KT \leqslant \Delta E$)

qui d'après G. BARBE (Thèse 3° Cycle) est assez bien vérifiée entre 20° et I20° n'est pas valable aux températures inférieures à la température ambiante. D'après cette loi, l'intensité devrait tendre vers une valeur limite maximale Io aux basses températures, alors que cette intensité diminue au dessous de 0° C et semblerait tendre vers zéro à très basse température.

En outre, il se produit pour la bande rouge ($\lambda =$ 6600 Å) un phénomène qui diffère des résultats trouvés pour

les fluorogermanates activés : On n'observe pas une décroissance continue de l'intensité de cette bande avec la température. Il est toutefois difficile de tracer des courbes précises dans cette région, vue la faible intensité de la bande, d'une part, et la faible sensibilité du photomultiplicateur pour cette longueur d'onde, d'autre part.

Néanmoins, les courbes de la figure 5 donnent l'allure générale des variations des intensités des deux bandes rouges avec la température, on voit qu'elles présentent toutes deux un maximum pour T = 360° C.

c) - EMISSION DU FLUOROGERMANATE SANS MANGANESE EXCITE PAR $\lambda = 2537$ Å

Le spectre d'émission se compose encore d'une bande verte et de deux bandes rouges (voir fig. 6), mais on note un léger accroissement de la bande verte par rapport aux bandes rouges.

Aux basses températures, la bande verte est plus intense qu'à la température ordinaire, contrairement aux résultats trouvés en excitant par $\lambda = 3650$ Å. D'autre part, la bande rouge $\lambda = 6600$ Å est également plus intense à - I96° C qu'à I8° C.

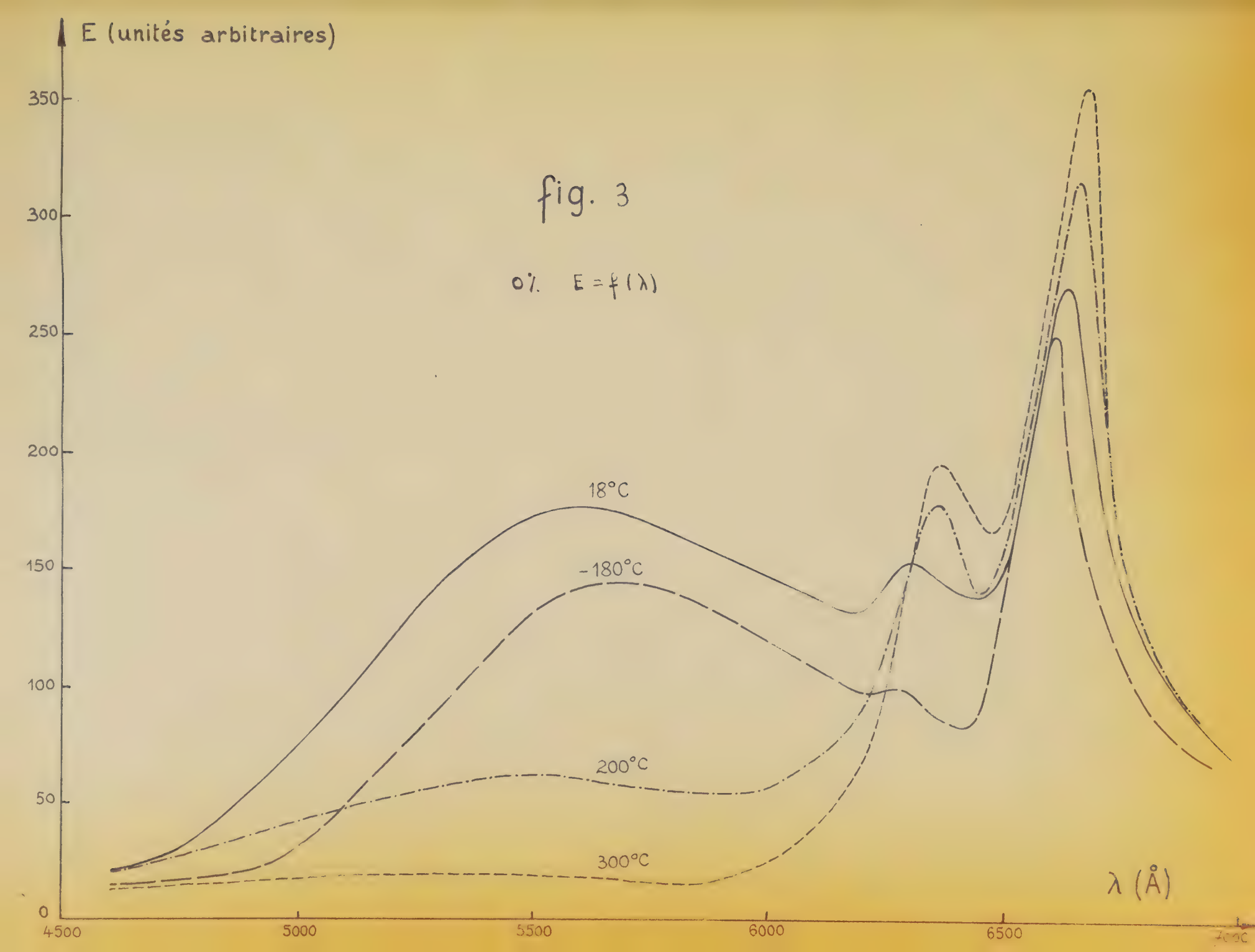

E (unités arbitraires)
350
300
250
200
150
100
50
0
4500
5000
5500
6000
6500
λ (Å)
18°C
-180°C
200°C
300°C

fig. 3

0% E = f(λ)

fig. 4

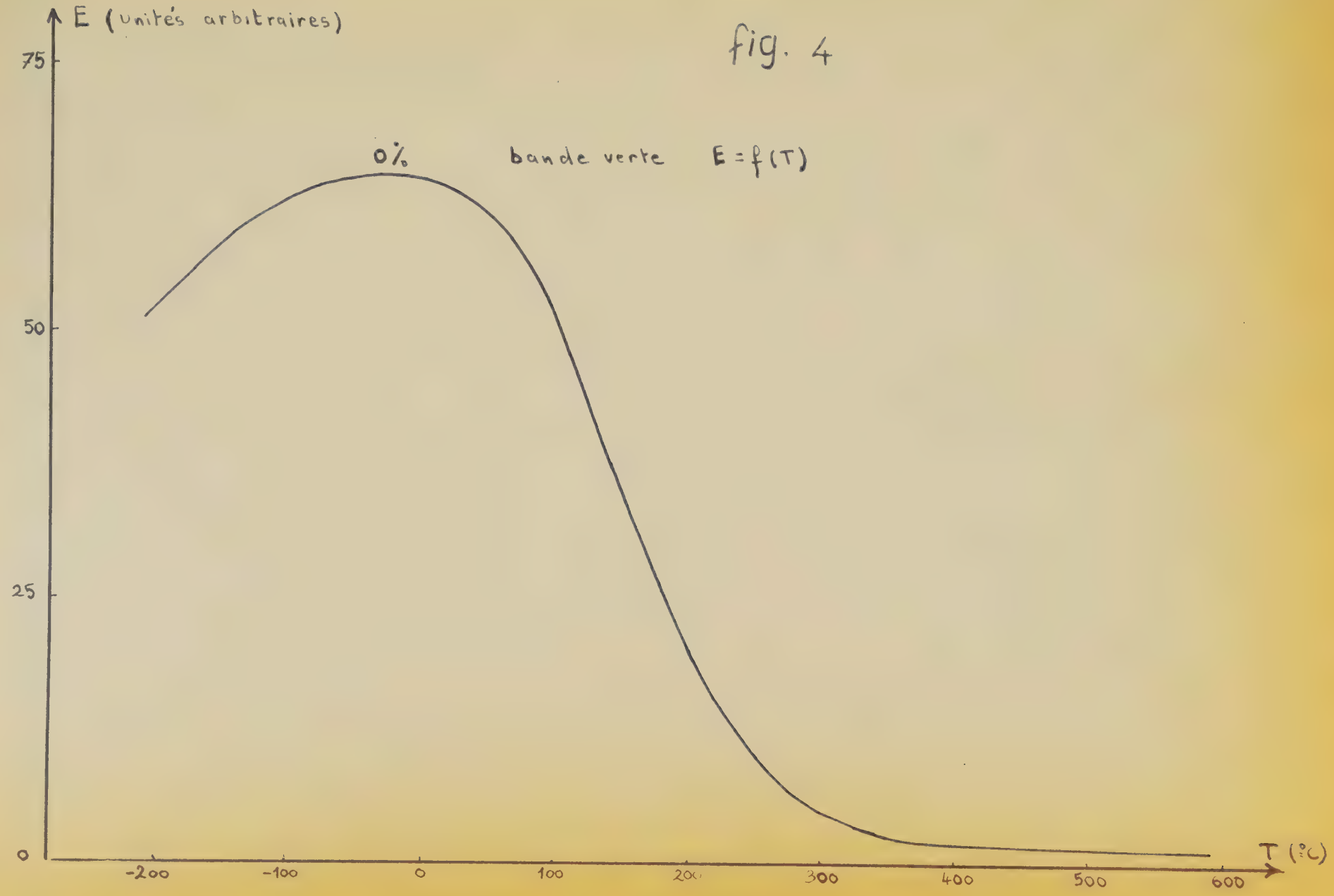
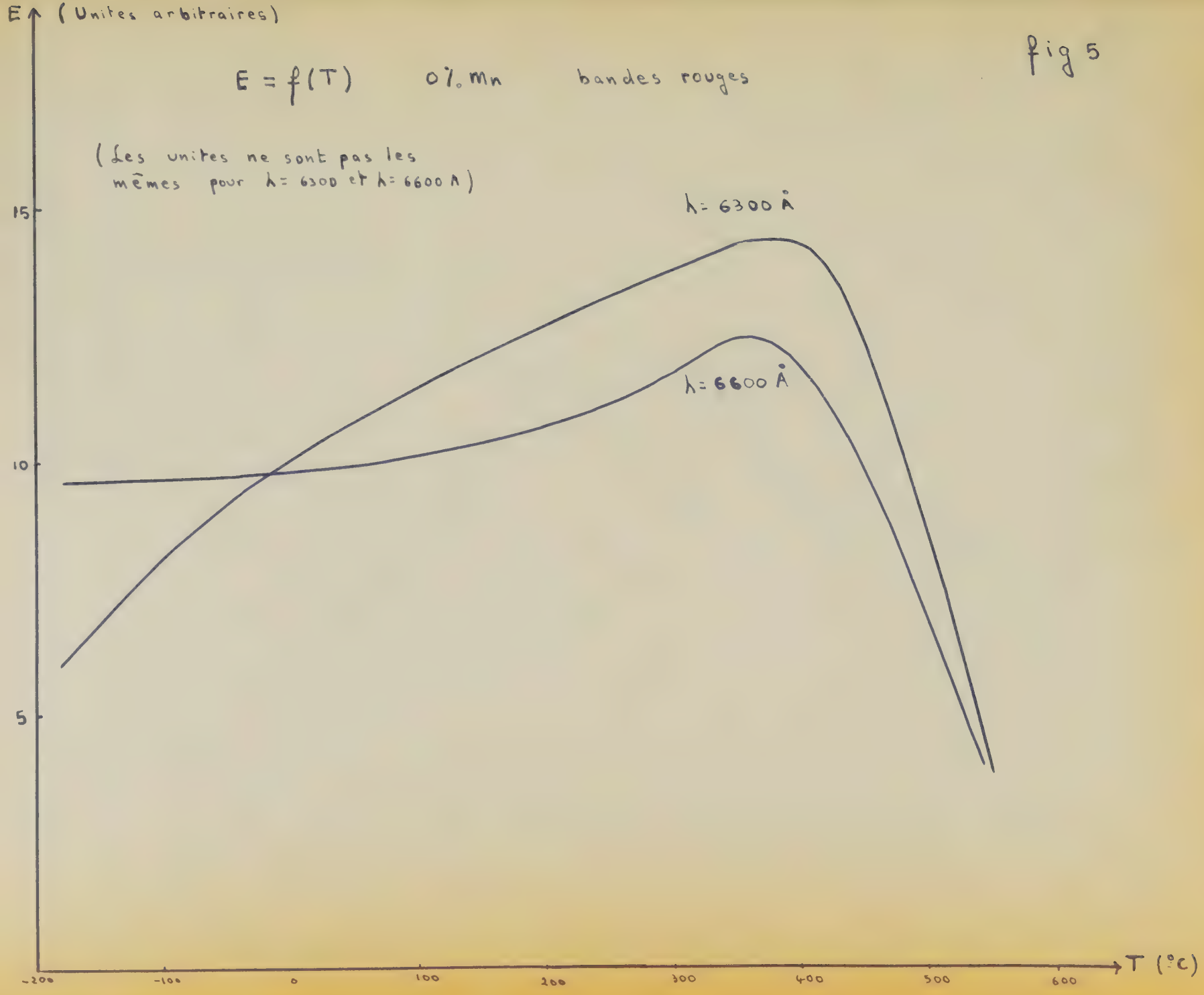

E (unités arbitraires)
75
50
25
0
0%
bande verte
E = f(T)
-200
-100
0
100
200
300
400
500
600
T (°C)

fig 5

$E = f(T)$ 0% Mn bandes rouges



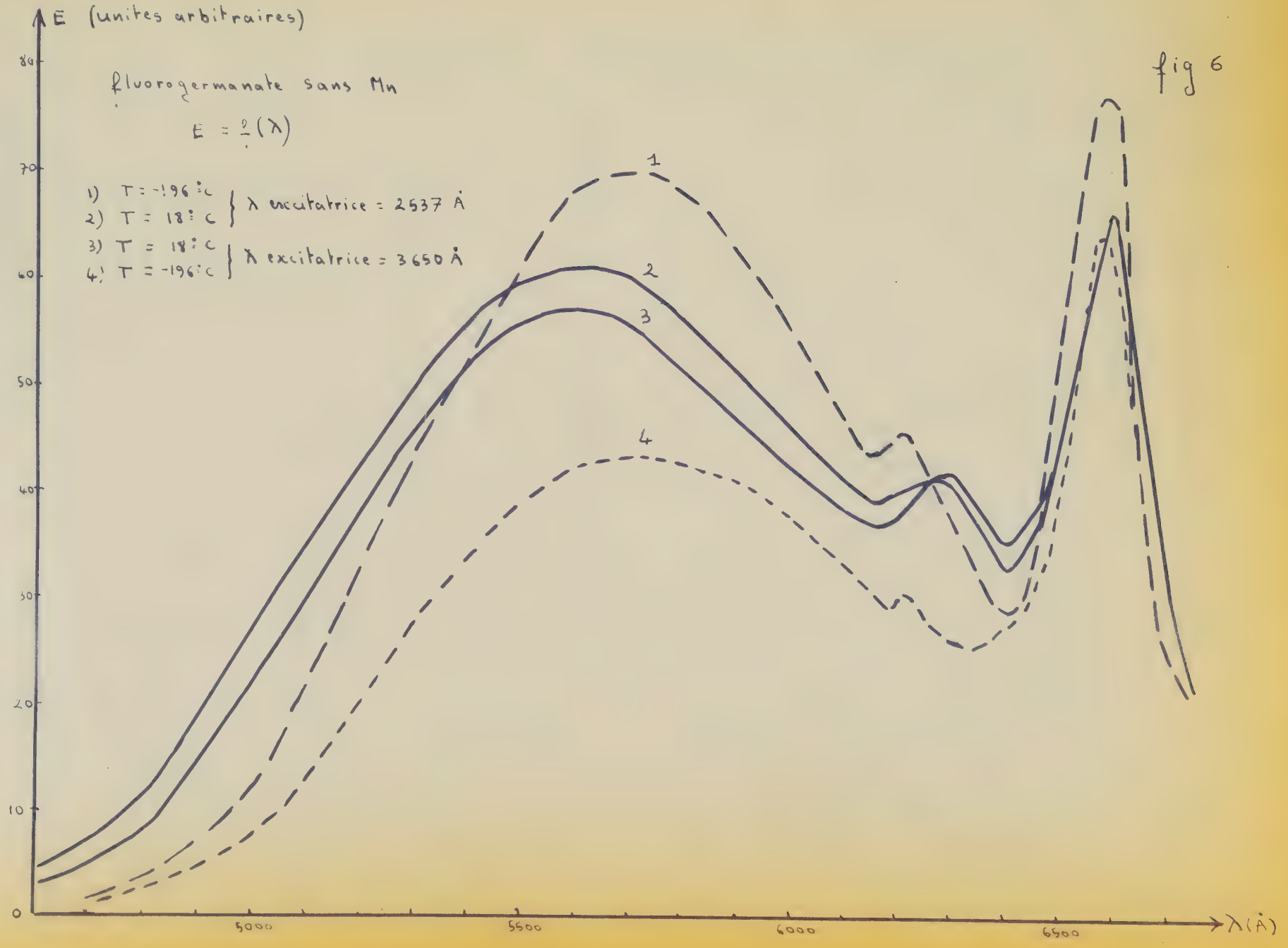

E (unités arbitraires)
fluorogermanate sans Mn
E = φ(λ)
1) T = -196 °C
2) T = 18 °C
λ excitatrice = 2537 Å
3) T = 18 °C
4) T = -196 °C
λ excitatrice = 3650 Å
1
2
3
4
80
70
60
50
40
30
20
10
0
5000
5500
6000
6500
λ (Å)

fig 6

II - SPECTRES D'EMISSION DES PRODUITS ACTIVES

a) - METHODE EXPERIMENTALE

Nous avons opéré comme pour le produit de base : 0,800 g. de phosphor, excitation par $\lambda = 3650$ Å et $\lambda = 2537$ Å. Mais, les bandes rouges étant très intenses, nous devions modifier les fentes du monochromateur : La largeur de la fente de sortie était constante et assez fine pour tout le spectre, mais pour la bande verte qui est peu intense, nous devions prendre une fente d'entrée plus grande de 0,5 mm que pour les bandes rouges. Ceci permettait d'avoir une bonne définition pour les bandes rouges et des photocourants suffisamment importants pour l'étude de la bande verte.

b) - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DE L'ENCEINTE

Nous avons opéré avec les produits contenant 0,05 %, 0,I % et 0,4 % de manganèse, successivement sous vide, en atmosphère d'azote pur (pression de 40 cm de Hg) et à l'air à la pression atmosphérique entre 20 et 600° C.

Comme pour le produit sans manganèse, les spectres d'émission sont encore les mêmes, quelle que soit l'atmosphère, aux erreurs d'expérience près.

Ceci permet de rejeter l'hypothèse d'un changement de valence du manganèse dû à l'action de l'atmosphère pour expliquer l'apparition d'une bande verte à haute température.

c) - SPECTRES D'EMISSION DES FLUOROGERMANATES ACTIVES AU Mn SOUS EXCITATION PAR $\lambda = 3650$ A

Nous avons opéré avec les produits contenant 0,05 % ;

0,I % et 0,4 % de Mn.

Les spectres se composent d'une bande verte et de cinq bandes rouges (voir fig. 7).

La bande verte, à température ordinaire, décroît très rapidement quand la concentration augmente (fig. 8).

D'autre part, son intensité est très faible par rapport à celle des bandes rouges:

I/256 pour $\lambda = 6320$ Å et I/885 pour $\lambda = 6600$ Å pour le produit à 0,05 % d'activateur.

I/280 pour $\lambda = 6320$ Å et I/II00 pour $\lambda = 6600$ Å pour le produit à 0,04 % de Mn.

Alors que pour le produit non activé, ces rapports sont respectivement de I/I,5 et I/0,87.

Nous avons étudié l'évolution des bandes rouges et de la bande verte en fonction de la température (fig. IO et II).

Outre le déplacement des maxima en fonction de la température (cf. Thèse G. BARDE), on constate pour les deux bandes rouges les plus intenses que :

- l'intensité de la bande $\lambda = 6600$ Å décroît constamment de - I96° à 600° C.
- l'intensité de la bande $\lambda = 6300$ Å croît depuis - I96° C, passe par un maximum vers 360° C, puis redécroît pour des températures supérieures.

D'autre part, l'intensité de la bande verte croît à partir de - I96° C, passe par un maximum vers 0° C, puis redécroît et disparaît presque vers 250° C. Si l'on continue de

chauffer, on retrouve une bande verte plus intense que la précédente, dont l'intensité passe par un maximum pour une température de 500° C et redécroît ensuite (fig. I2).

L'intensité maximale de la bande verte se produit donc à une température très supérieure à celle pour laquelle les bandes rouges ont leur intensité la plus élevée :

A 500° C, les rapports de l'intensité de la bande verte aux bandes $\lambda = 6300$ et $\lambda = 6600$ Å sont respectivement I/20 et I/30 pour le produit à 0,05 % de Mn et I/28 et I/45 pour le produit à 0,4 % de Mn (fig. I3 et I4).

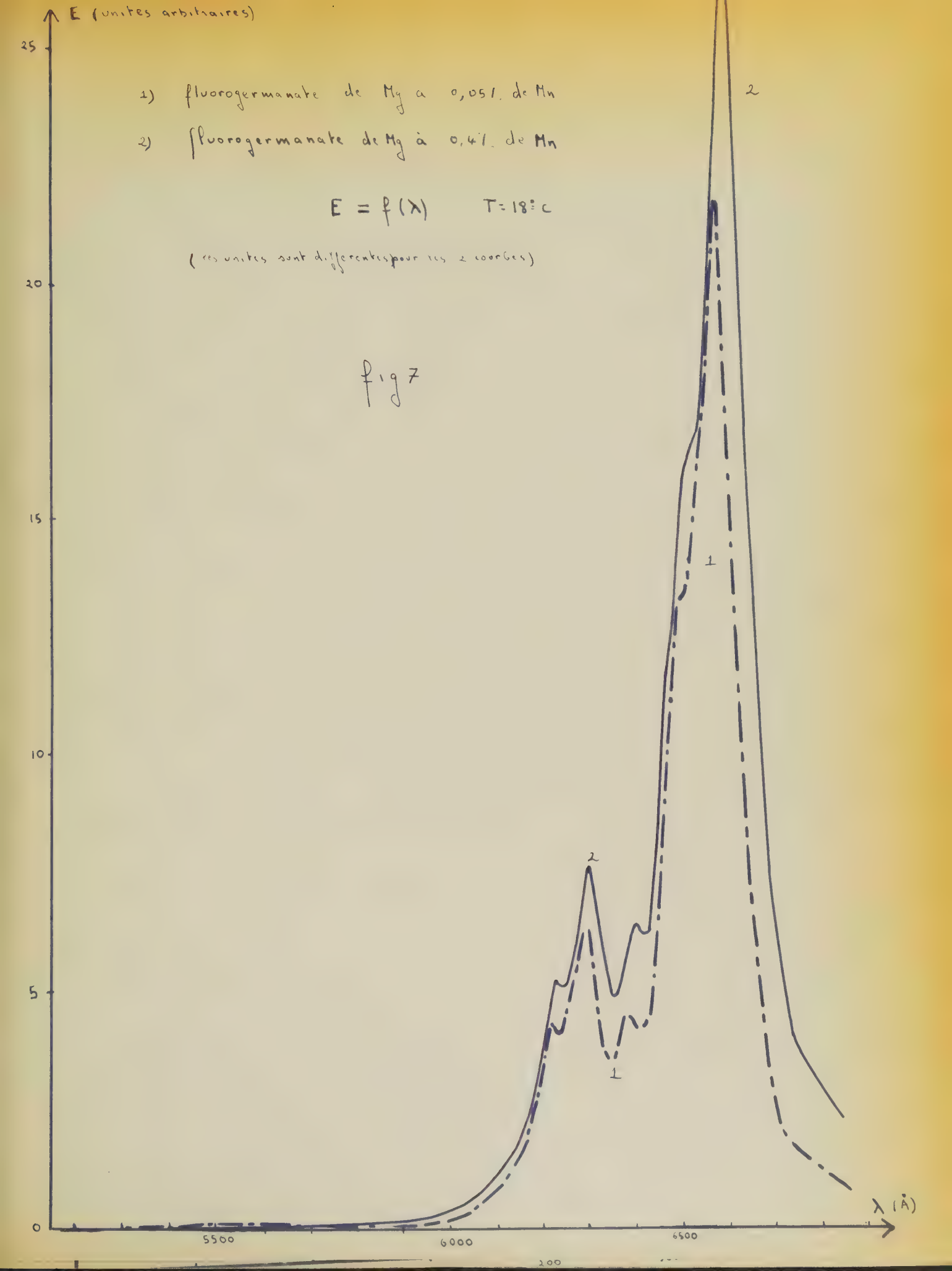
On pourra donc envisager, pour l'explication de l'augmentation de la bande verte entre 400° et 500°, un transfert d'énergie des centres rouges aux centres verts.

Les figures I5 et I6 montrent les variations de la bande verte en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures, pour les produits à 0,05 % et 0,4 % de Mn.

d) - SPECTRES D'EMISSION DES PRODUITS ACTIVES EXCITES PAR $\lambda = 2537$ Å

Comme pour le produit sans manganèse, on observe une légère augmentation de l'intensité de la bande verte par rapport aux bandes rouges. (Sur la fig. 9 , les unités ont été choisies de telle sorte que l'énergie de la bande 6600 Å soit la même pour les deux excitations). D'autre part, elle est encore plus intense à basse température qu'à I8° C. Mais, surtout, on constate que la bande verte à 500° C est beaucoup moins intense que sous excitation par 3650 Å. Cela pourrait s'expliquer si la radiation $\lambda = 2537$ Å ne se trouve pas dans le domaine d'excitation

de l'émission verte à 500° C. Toutefois, on peut donner une autre interprétation du phénomène. En effet, dans le cas où l'on admet qu'un transfert d'énergie a lieu entre les centres Mn^{4+} et les centres luminogènes responsables de l'émission verte, cela proviendrait du fait que l'excitation des centres rouges par les radiations $\lambda = 2537$ Å et $\lambda = 3650$ Å ne varie pas de la même manière avec la température. G. BARBE a effectivement montré que le rapport des efficacités des radiations 2537 Å et 3650 Å pour l'excitation du spectre de Mn^{4+} diminue lorsque la température varie de 18° C à 370° C.


E (unités arbitraires)
25
20
15
10
5
0
1) fluorogermanate de Mg à 0,05 % de Mn
2) fluorogermanate de Mg à 0,4 % de Mn
E = f(λ) T = 18° C
(les unités sont différentes pour les 2 courbes)
fig 7
2
1
2
1
λ (Å)
5500
6000
6500
200

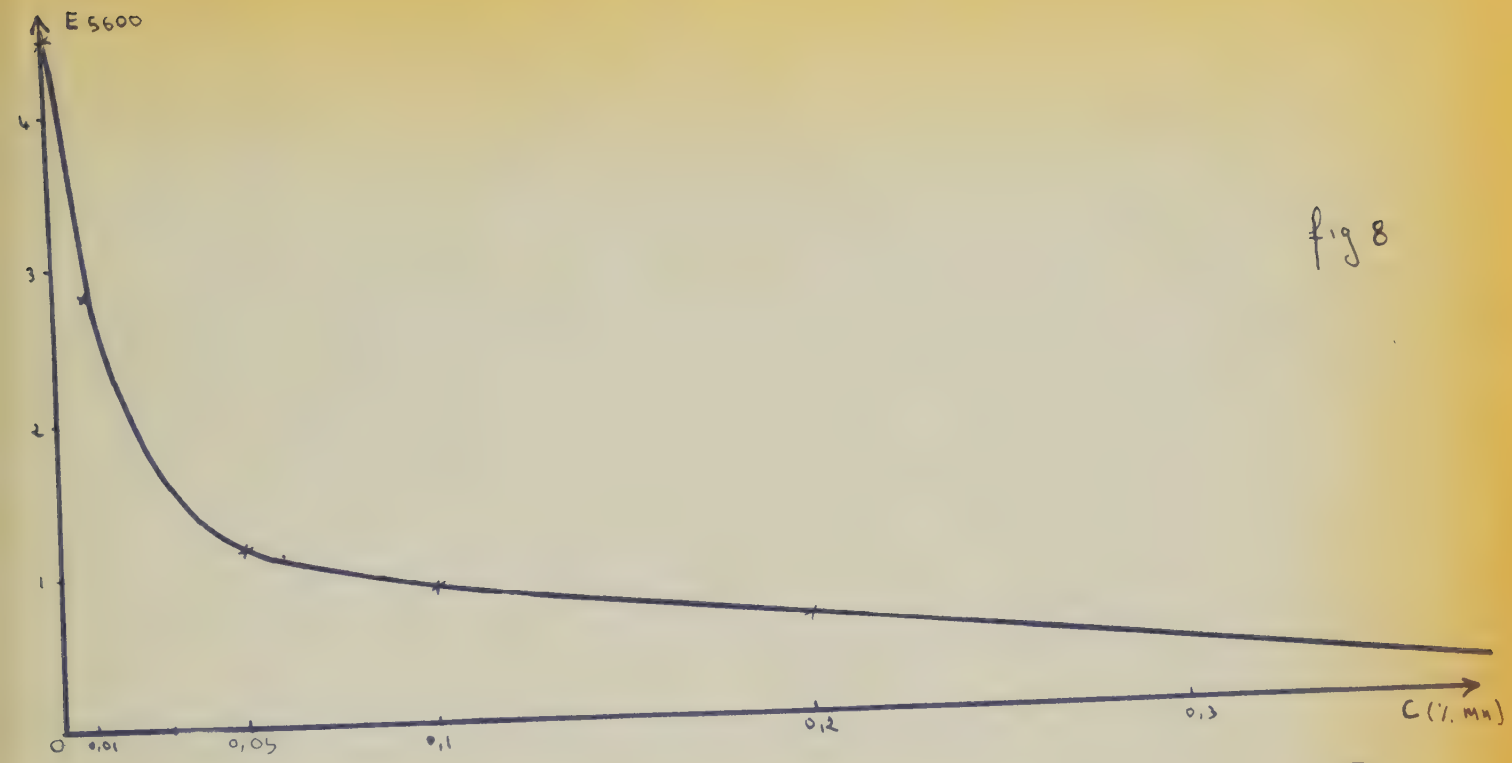

E 5600
4
3
2
1
0
0,01
0,05
0,1
0,2
0,3
C (% Mn)

fig 8

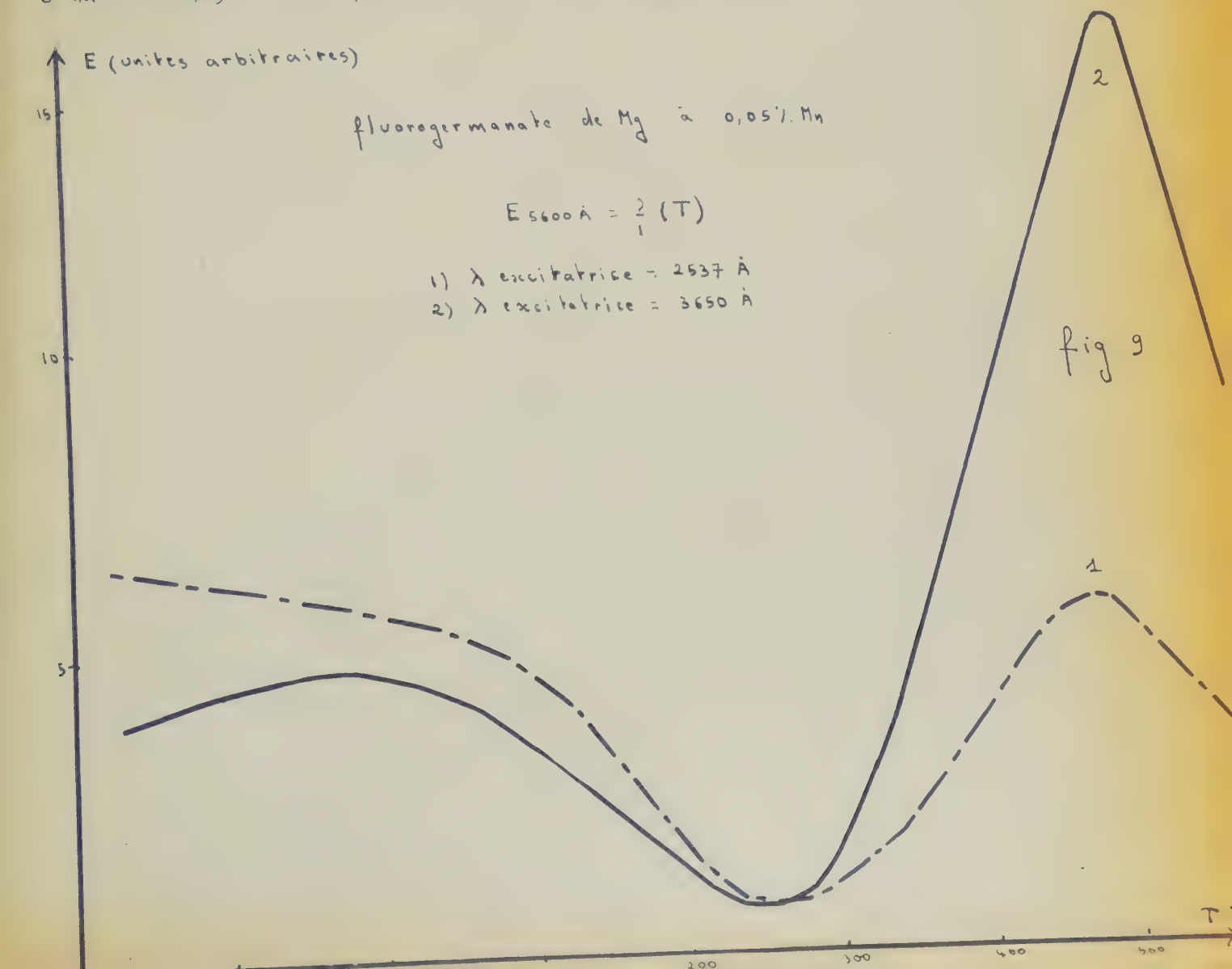

E (unités arbitraires)
15
10
5
fluorogermanate de Mg à 0,05 % Mn
E 5600 Å = 2/1 (T)
1) λ excitatrice = 2537 Å
2) λ excitatrice = 3650 Å
2
1
T
200
300
400
500

fig 9

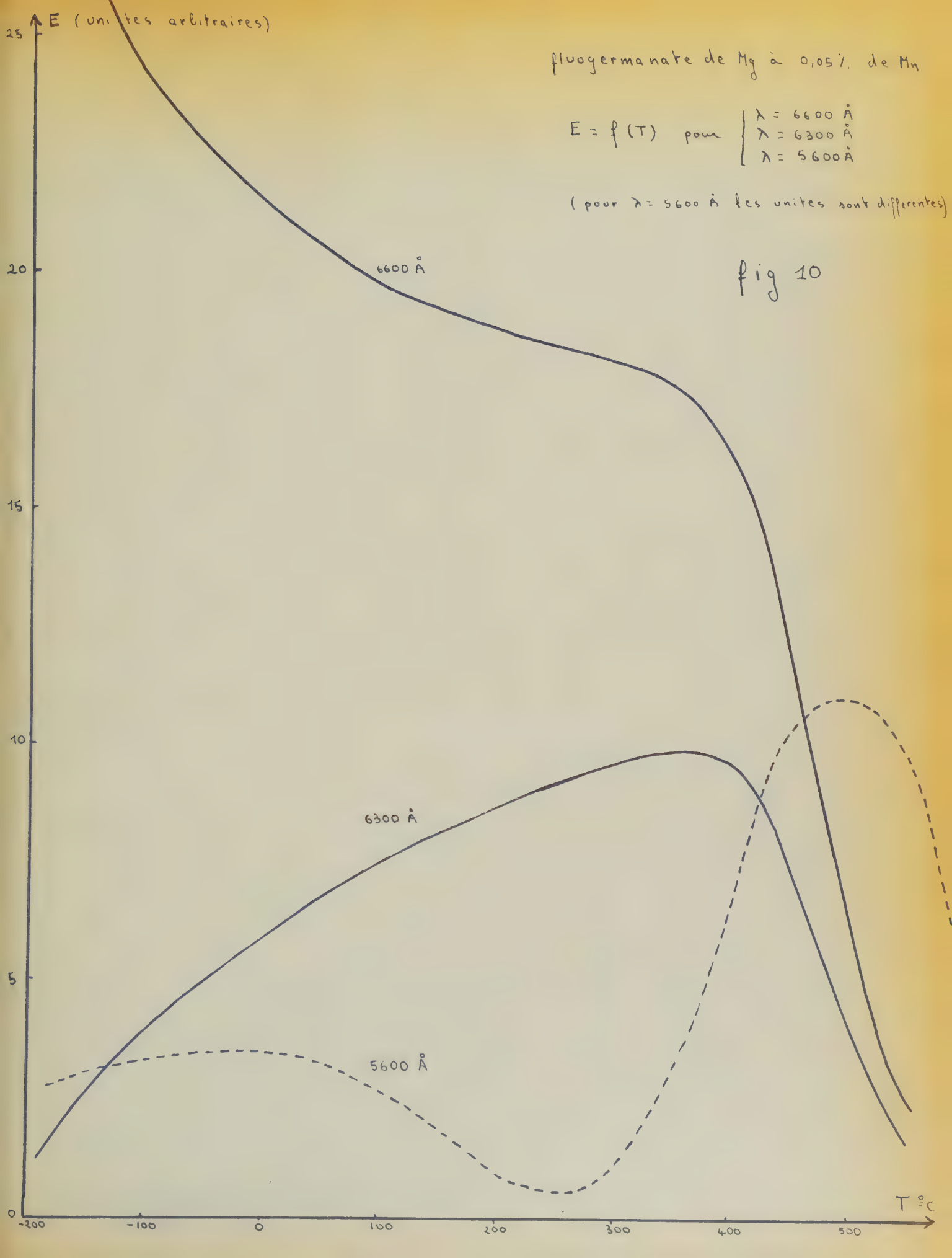
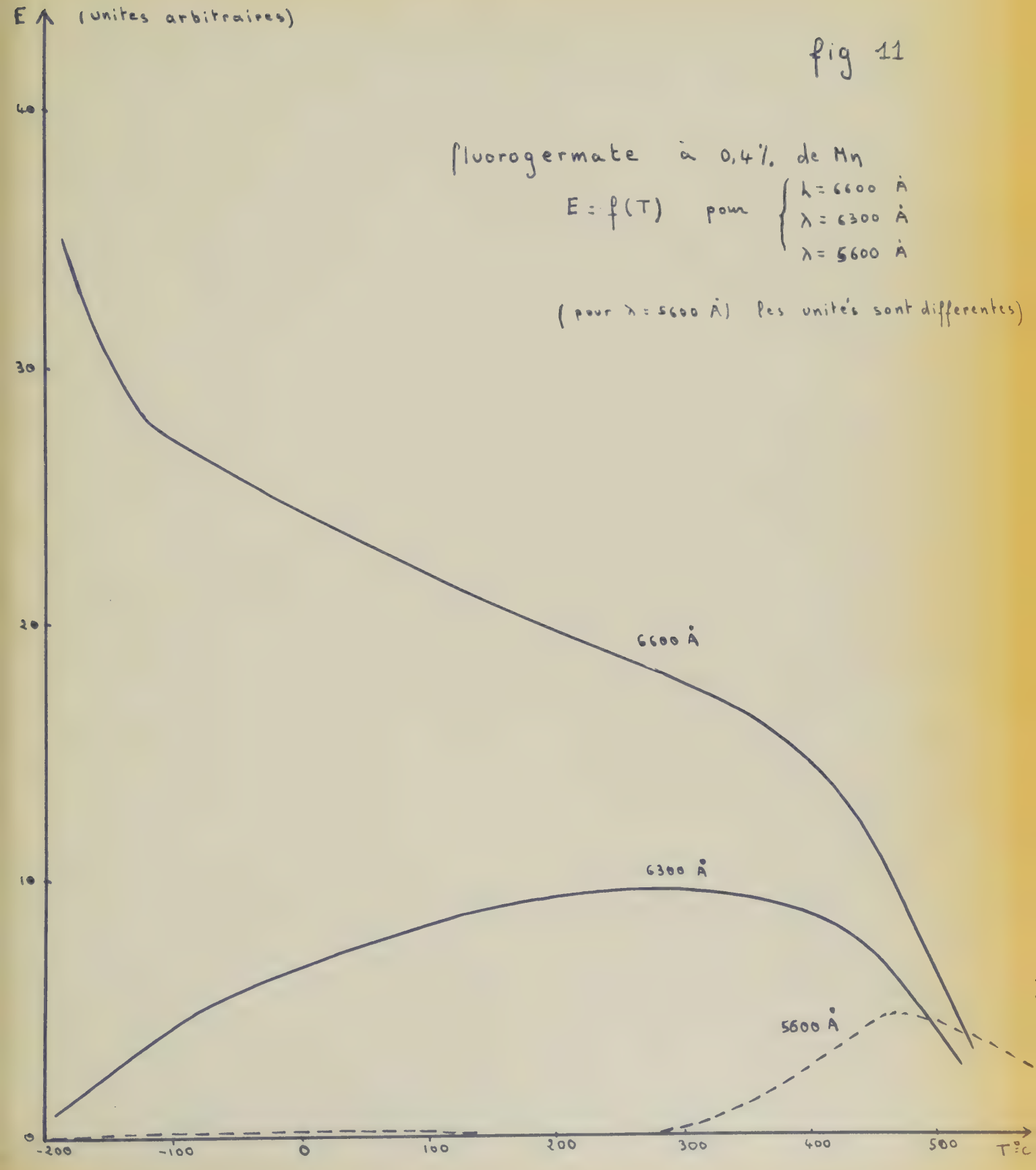

E (unités arbitraires)
fluogermanate de Mg à 0,05 % de Mn
E = f(T) pour λ = 6600 Å
λ = 6300 Å
λ = 5600 Å
(pour λ = 5600 Å les unités sont différentes)
fig 10
6600 Å
6300 Å
5600 Å
25
20
15
10
5
0
-200
-100
0
100
200
300
400
500
T °C

fig 11



fluorogermate à 0,4 % de Mn

$E = f(T)$ pour $\begin{cases} \lambda = 6600 \text{ Å} \\ \lambda = 6300 \text{ Å} \\ \lambda = 5600 \text{ Å} \end{cases}$

(pour $\lambda = 5600$ Å) les unités sont différentes)

fig 12

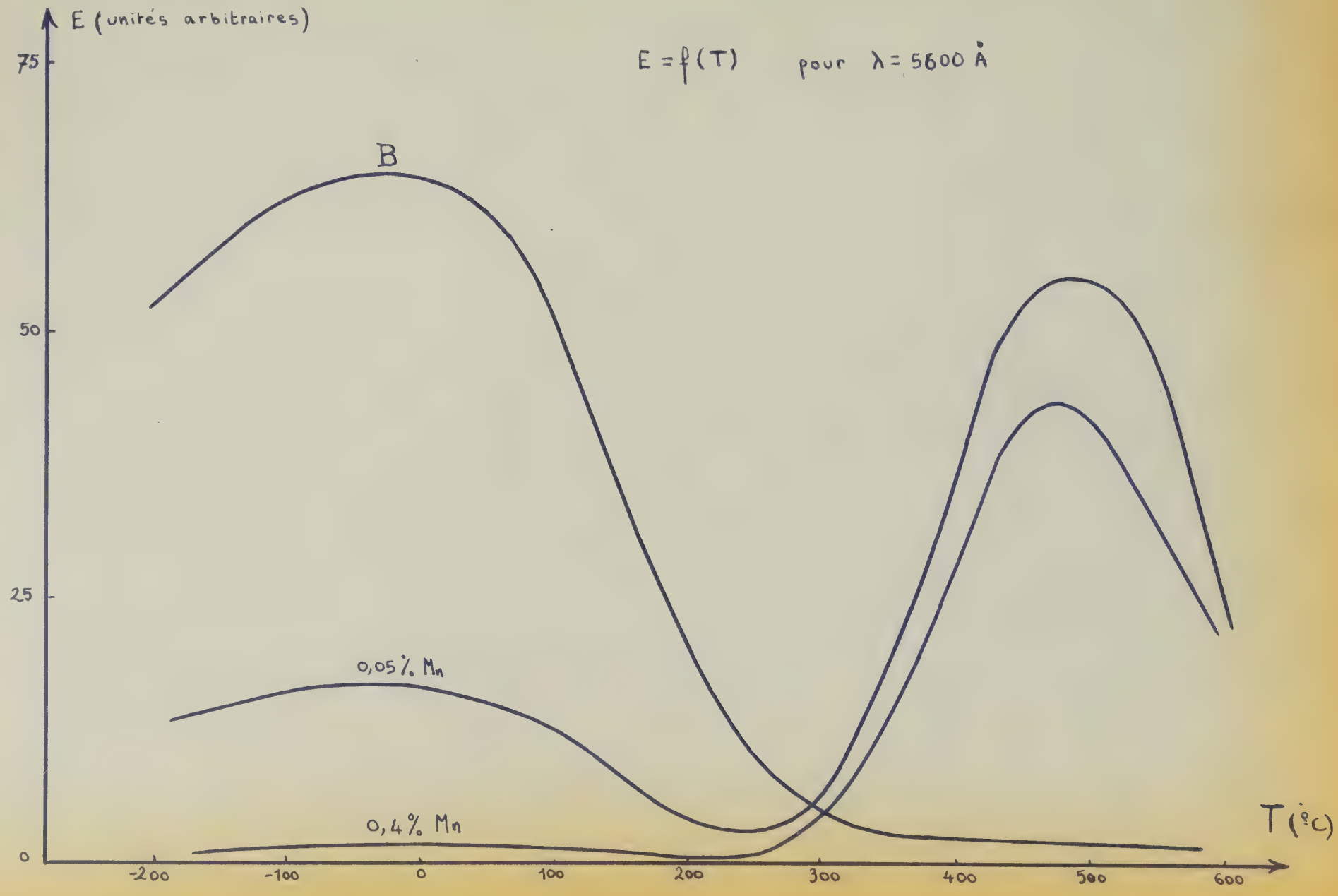

E (unités arbitraires)
E = f(T) pour λ = 5600 Å
75
50
25
0
B
0,05 % Mn
0,4 % Mn
-200
-100
0
100
200
300
400
500
600
T (°C)

fig 13 et 14

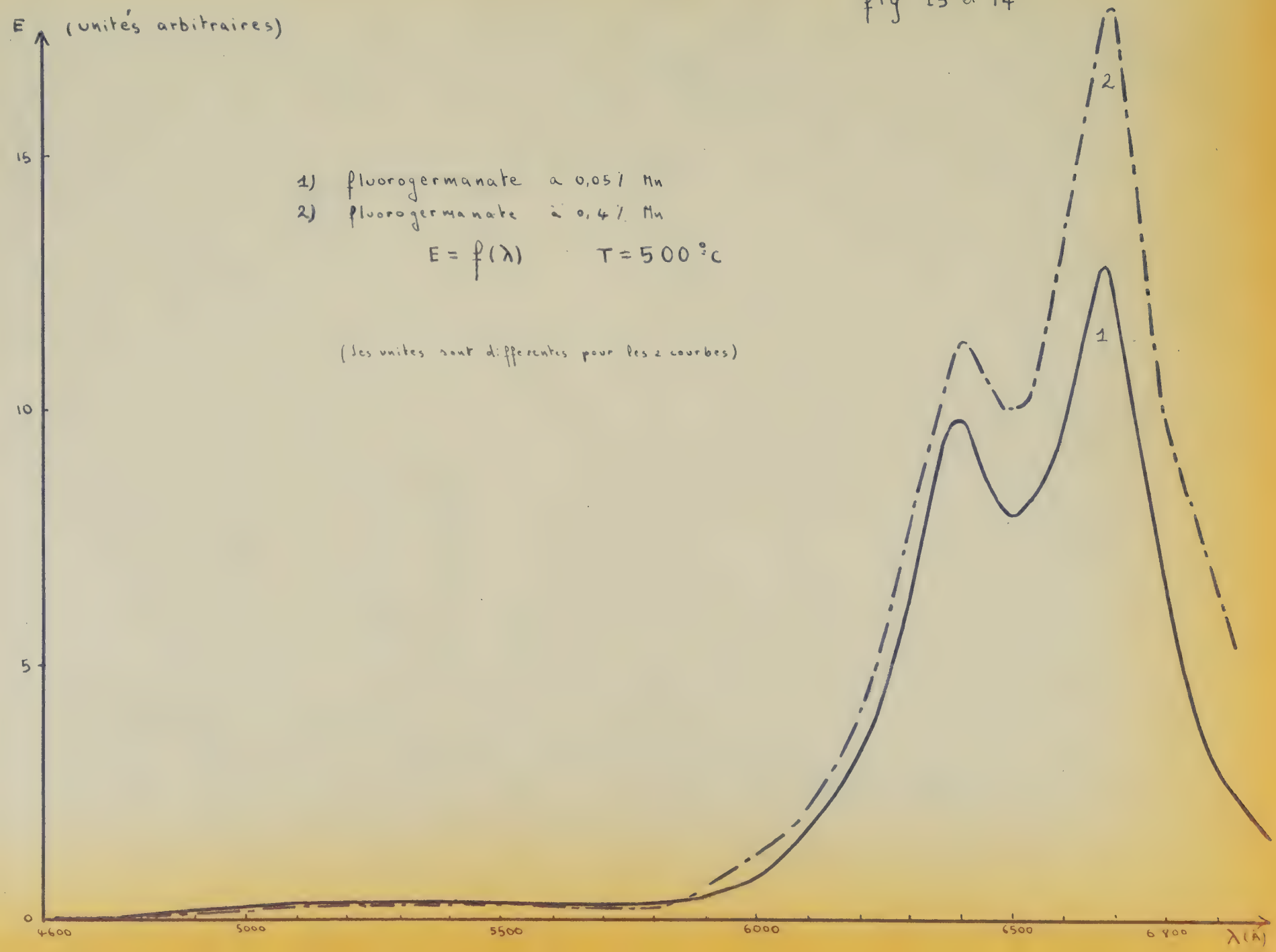

E (unités arbitraires)
15
10
5
0
1) fluorogermanate à 0,05 % Mn
2) fluorogermanate à 0,4 % Mn
E = f(λ) T = 500 °C
(les unités sont différentes pour les 2 courbes)
1
2
4600
5000
5500
6000
6500
6 800
λ (Å)

fig 15

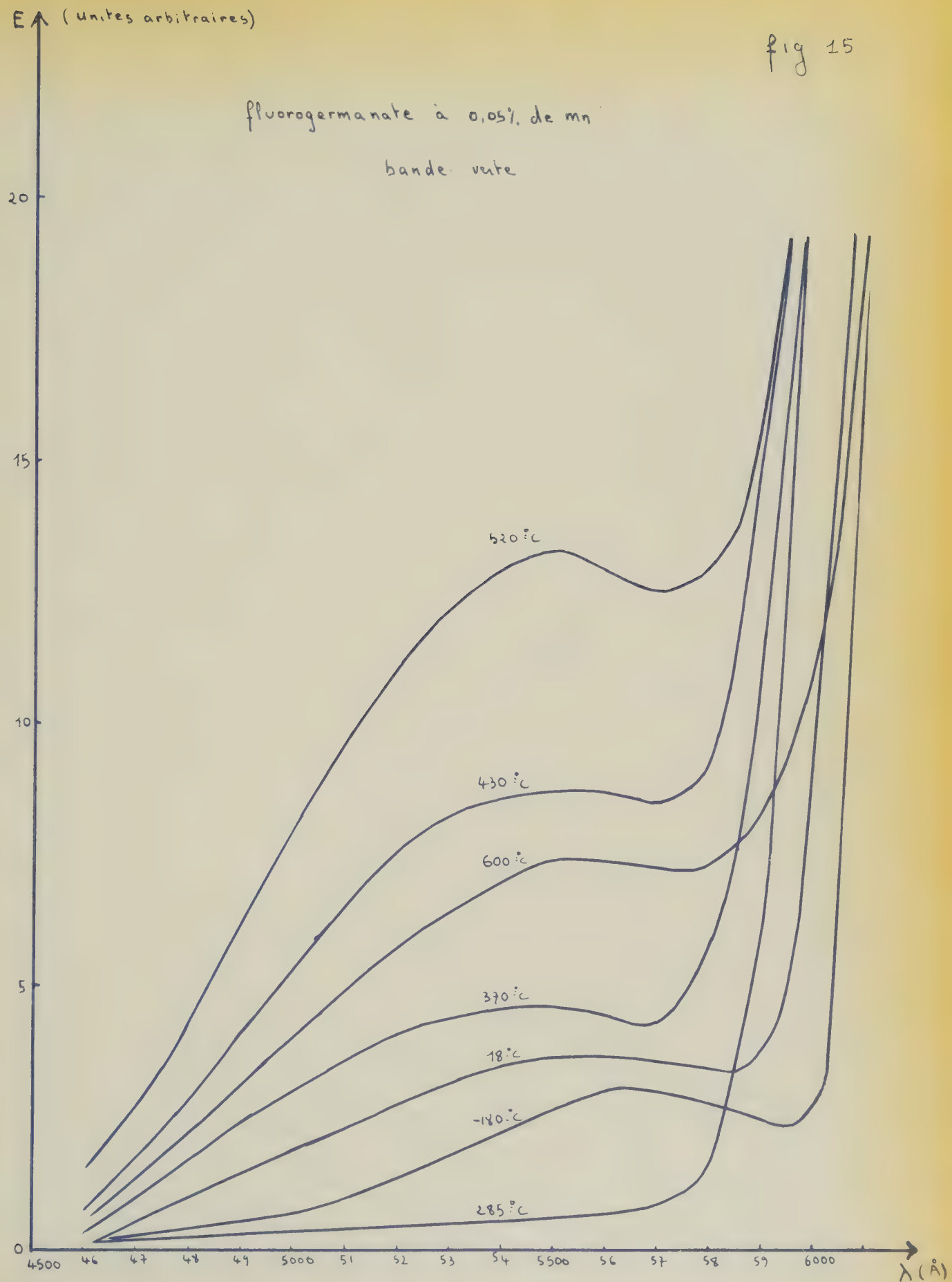
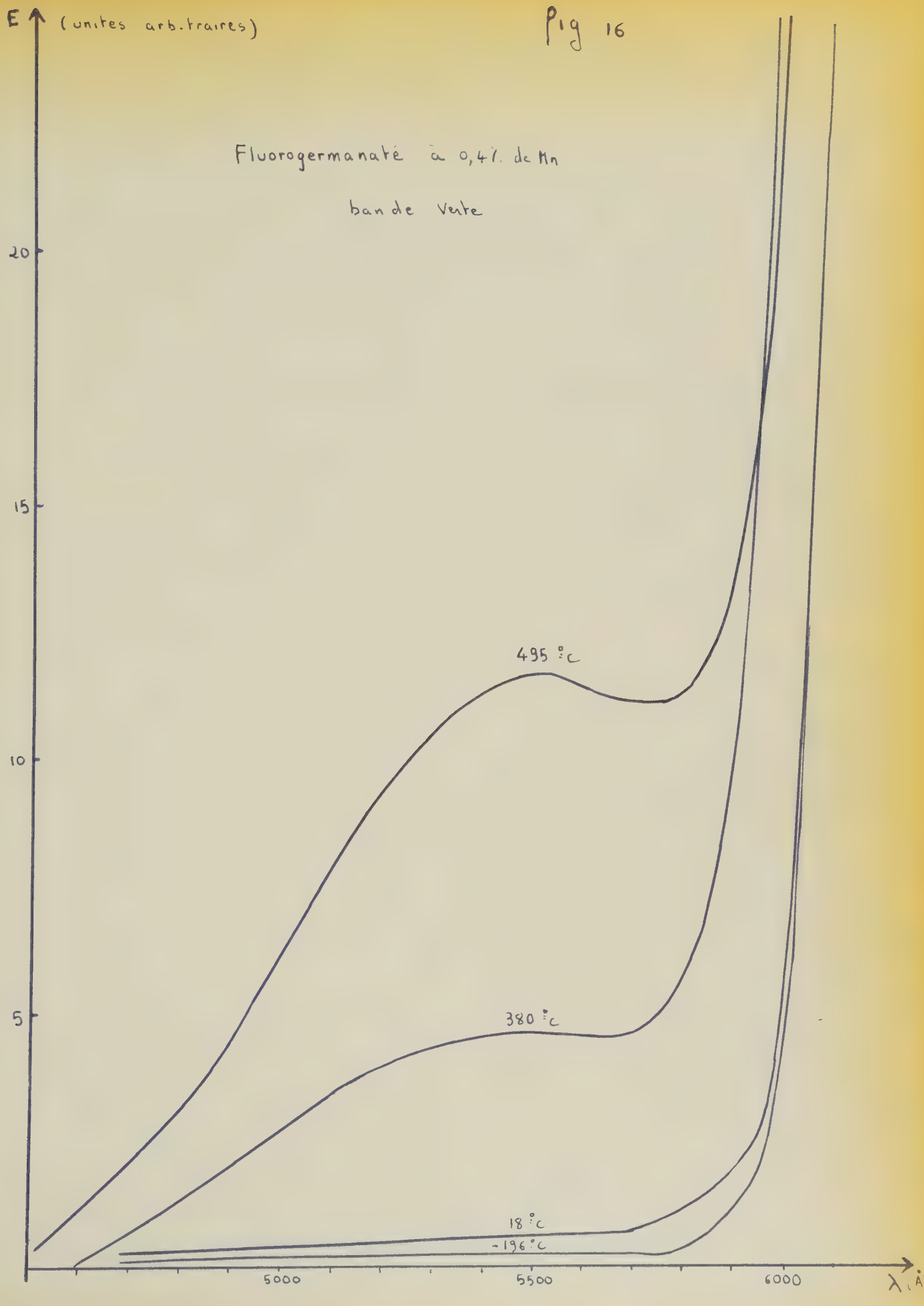

E (unités arbitraires)
fluorogermanate à 0,05% de mn
bande verte
20
15
10
5
0
520 °C
430 °C
600 °C
370 °C
18 °C
-180 °C
285 °C
4500
46
47
48
49
5000
51
52
53
54
5500
56
57
58
59
6000
λ (Å)

Fig 16


E (unités arb. traires)
Fluorogermanaté à 0,4 % de Mn
bande verte
20
15
10
5
495 °C
380 °C
18 °C
-196 °C
5000
5500
6000
λ (Å)

III - SPECTRES D'EMISSION DU FLUOROGERMANATE A 0,01 % DE Mn

a) - INTRODUCTION

Pour essayer de mettre en évidence les différences entre les produits activés et le produit de base, nous avons fabriqué un échantillon de fluorogermanate de magnésium dans lequel nous avons introduit du carbonate de manganèse en très faible quantité : Le produit obtenu contient 0,01 % de Mn. Pour la technique de fabrication, on se reportera au chapitre **IV.**

b) - SPECTRES D'EMISSION DU PRODUIT EXCITE PAR $\lambda = 3650$ Å

Le produit obtenu présente une faible luminescence orange. Cette émission peu intense a donc dû être étudiée avec une fente d'entrée du monochromateur assez ouverte, comme pour le produit sans activateur.

Le spectre d'émission à 18° C sous excitation par $\lambda = 3650$ Å (fig. 18) se compose de deux bandes rouges dues au manganèse, (la définition est trop petite pour que l'on puisse discerner les 5 maxima) et d'une bande verte presque aussi intense que celle du produit sans Mn (rapport $\frac{E\ 0{,}01\ \%}{E\ 0\ \%} = 0{,}7$).

Cette bande verte croît à partir de - 196° C, passe par un maximum vers 0° C et décroît jusqu'à 350° C. Si l'on continue de chauffer, l'on constate qu'une émission verte réapparaît qui devient maxima pour 500° C. Mais, à l'inverse de ce que l'on constate pour les autres produits activés, son intensité à 500° C est nettement inférieure à celle de la bande verte observée à 0° C (rapport des intensités $\frac{E\ 500°}{E\ 0°} = 0{,}29$ (fig. 20). D'autre part, on constate, comme pour les autres produits, que la bande verte à - 196° est plus étroite qu'à 0° et que le

maximum se déplace de I00 Å environ vers les grandes longueurs d'onde (fig. I9). L'intensité de la bande 6300 Å croît de - I96° jusqu'à 360°, puis décroît. La variation de cette bande avec la température est donc la même que celle observée pour les autres produits.

La variation de l'intensité de la bande 6600 Å par contre diffère de celle trouvée pour les autres produits : Cette bande ne décroît pas constamment comme pour les produits plus activés, elle ne croît pas non plus de - I96° à 360°, comme pour le produit non activé. La variation est intermédiaire : L'intensité de cette bande décroît légèrement de - I96° jusqu'à 0°, puis croît jusqu'à 360° où elle passe par un maximum, elle décroît enfin à nouveau (fig. 20).

c) - SPECTRES D'EMISSION DU PRODUIT EXCITE PAR λ= 2537 Å

L'aspect général du spectre est le même que celui ci-dessus (fig. 2I). On constate toutefois une légère augmentation de l'intensité de la bande verte par rapport aux bandes rouges et qu'à - I96° C, l'intensité de la bande verte est plus grande qu'à la température ambiante, comme pour les autres produits (fig. 22). De plus, comme pour les produits activés, le rapport des intensités de cette bande, à 500° et à I8° sous excitation par λ = 2537 Å, est très différent de celui sous excitation par λ = 3650 Å (fig. 23).

fig 18

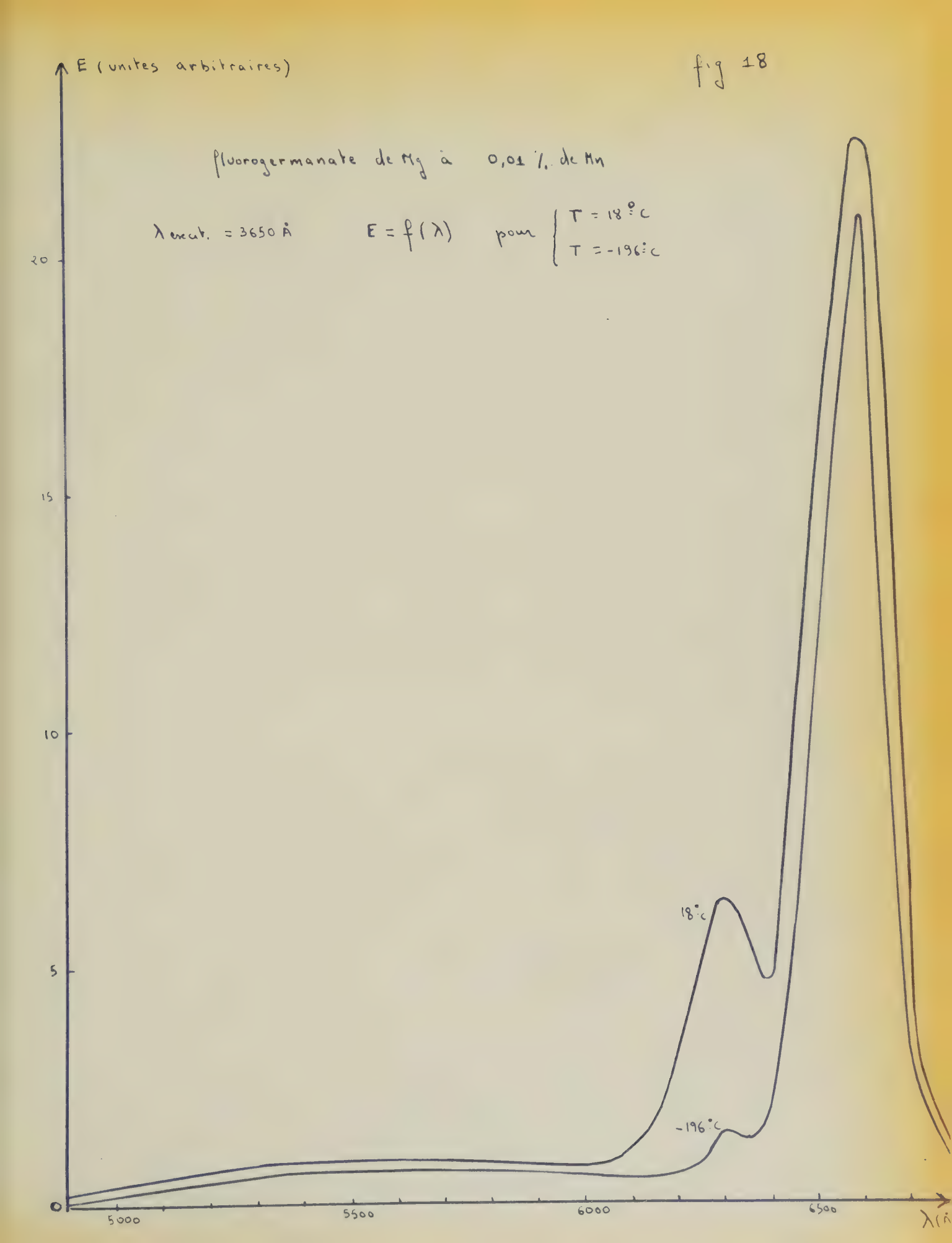
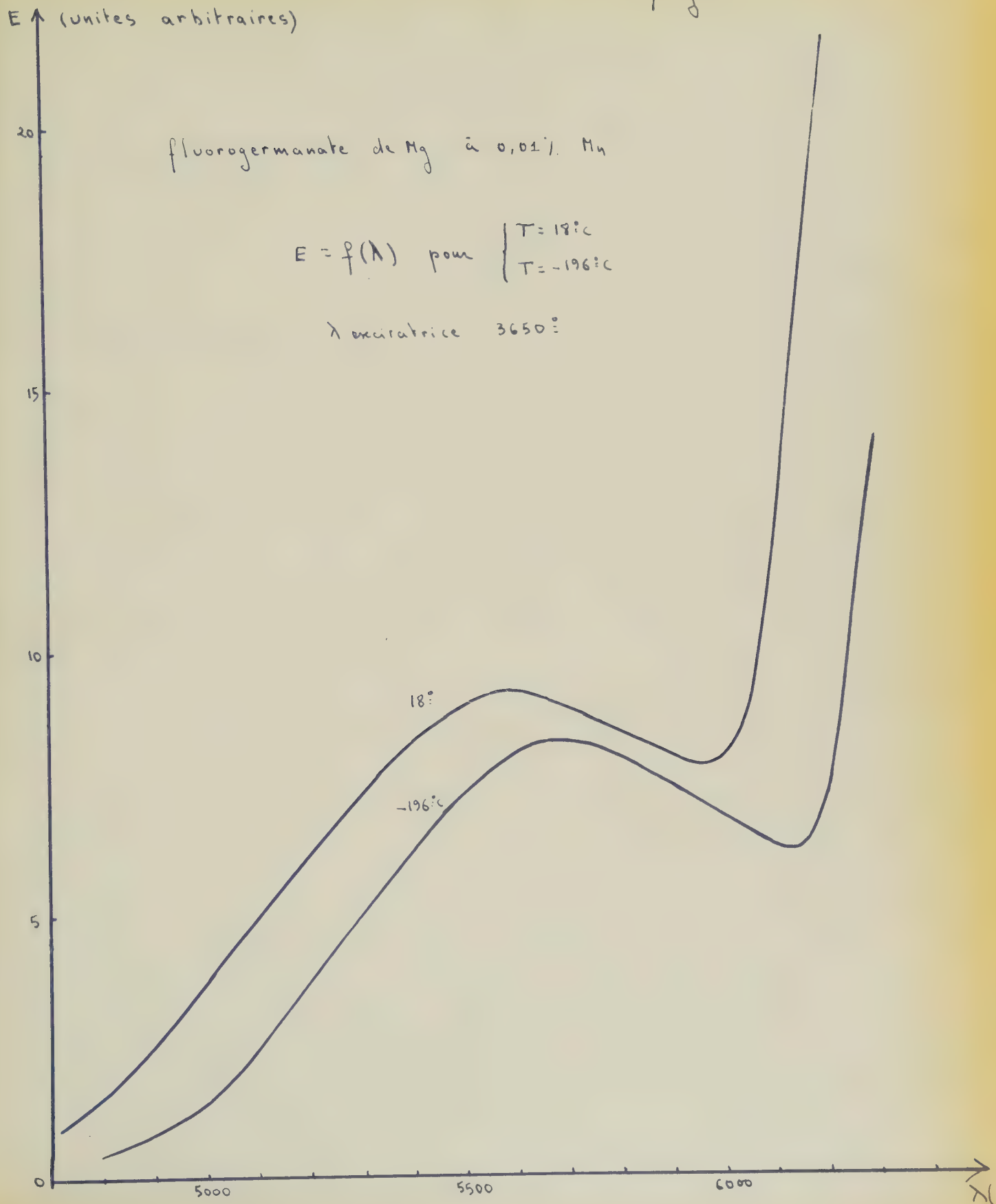

E (unités arbitraires)
fluorogermanate de Mg à 0,01 % de Mn
λ excit. = 3650 Å
E = f(λ) pour { T = 18°C ; T = -196°C
20
15
10
5
0
18°C
-196°C
5000
5500
6000
6500
λ(Å

fig 19


E ↑ (unités arbitraires)
fluorogermanate de Mg à 0,01 % Mn
E = f(λ) pour { T = 18°C ; T = -196°C
λ excitatrice 3650 Å
20
15
10
5
0
18°
-196°C
5000
5500
6000
λ(Å)

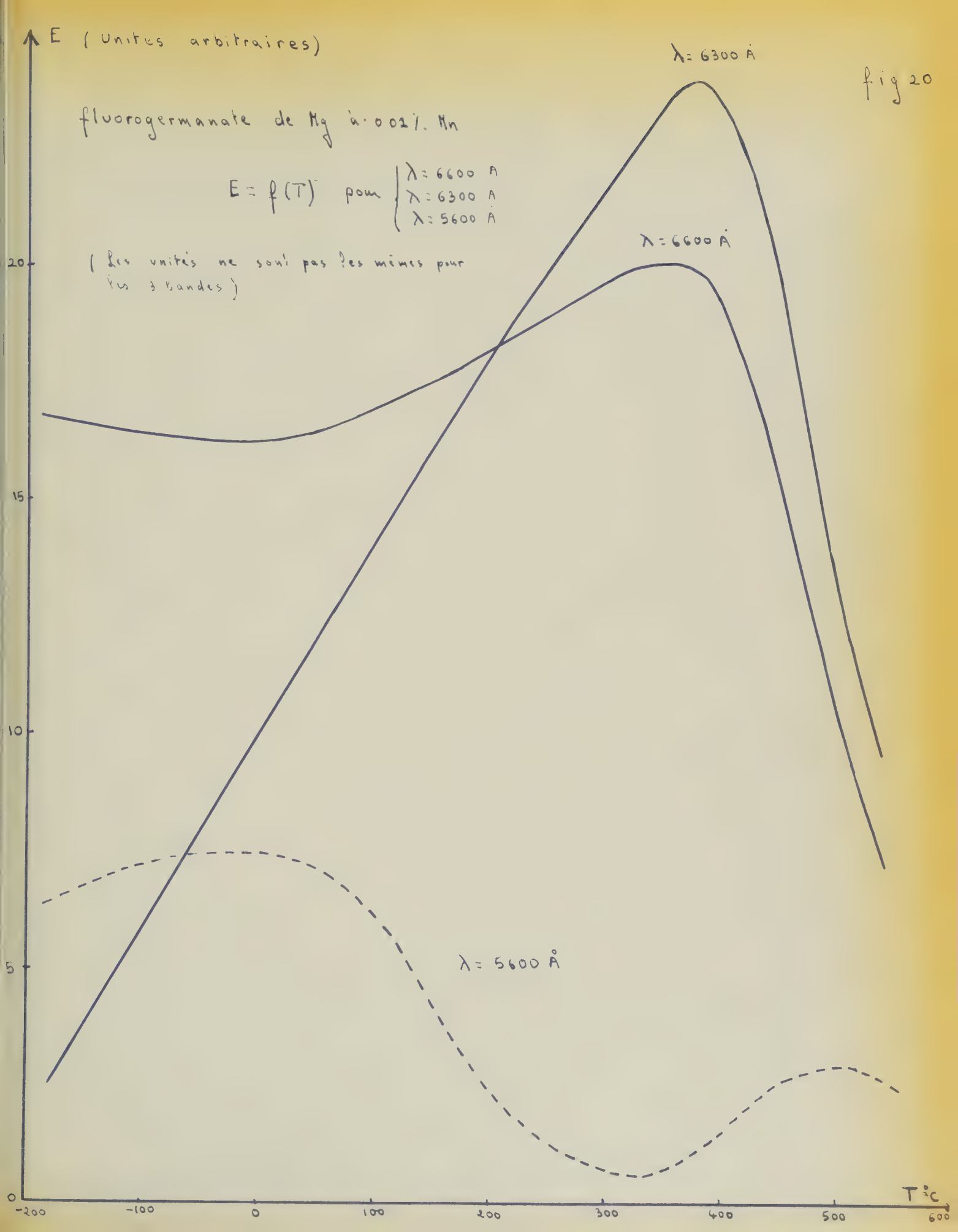
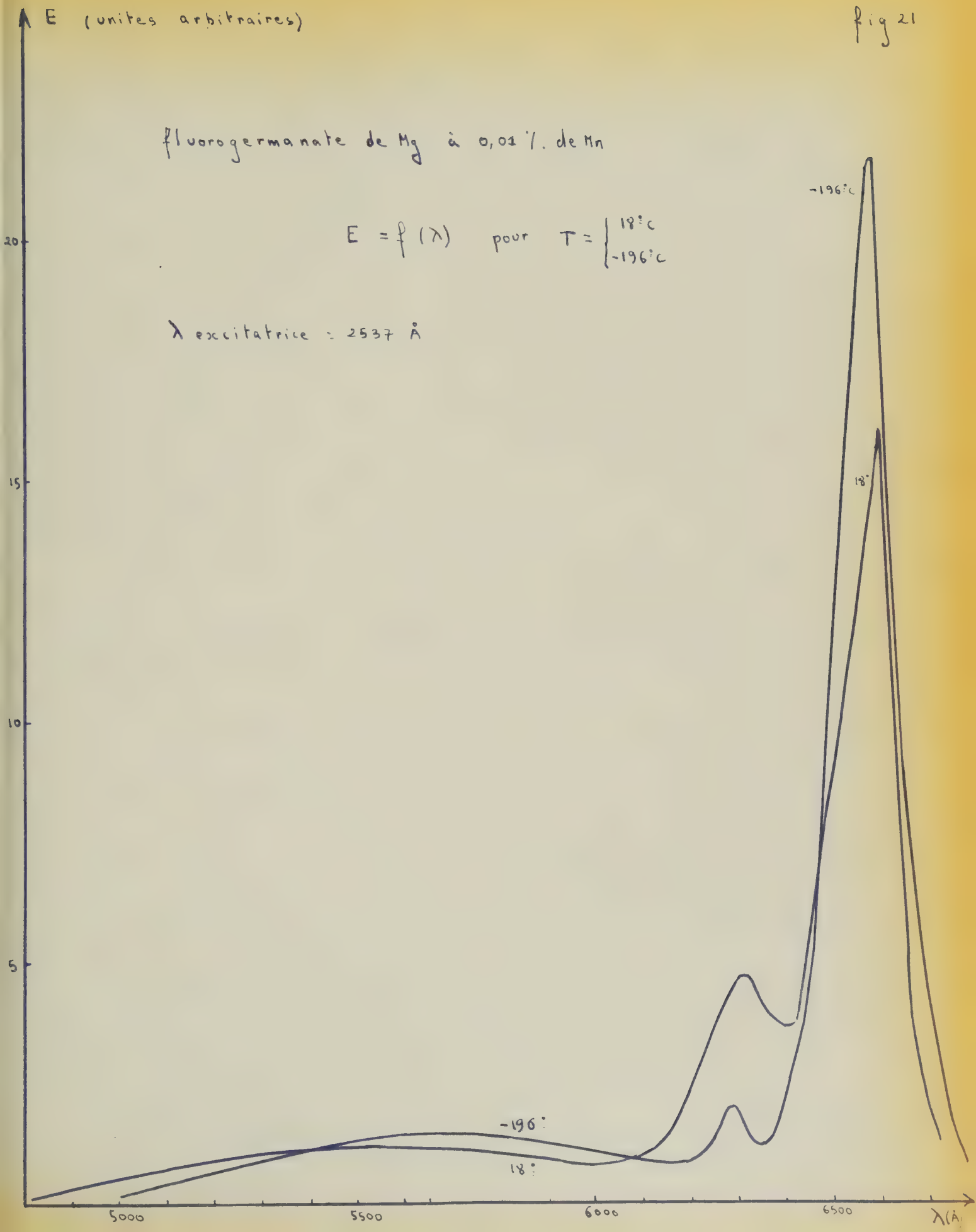

E (Unités arbitraires)
fig 20
fluorogermanate de Mg à 0,01 % Mn
E = f(T) pour λ = 6600 Å, λ = 6300 Å, λ = 5600 Å
(les unités ne sont pas les mêmes pour les 3 bandes)
λ = 6300 Å
λ = 6600 Å
λ = 5600 Å
20
15
10
5
0
-200
-100
0
100
200
300
400
500
600
T °C

fig 21


E (unités arbitraires)
fluorogermanate de Mg à 0,01 % de Mn
E = f (λ) pour T = { 18°C / -196°C
λ excitatrice = 2537 Å
-196°C
18°
-196°
18°
20
15
10
5
5000
5500
6000
6500
λ(Å)

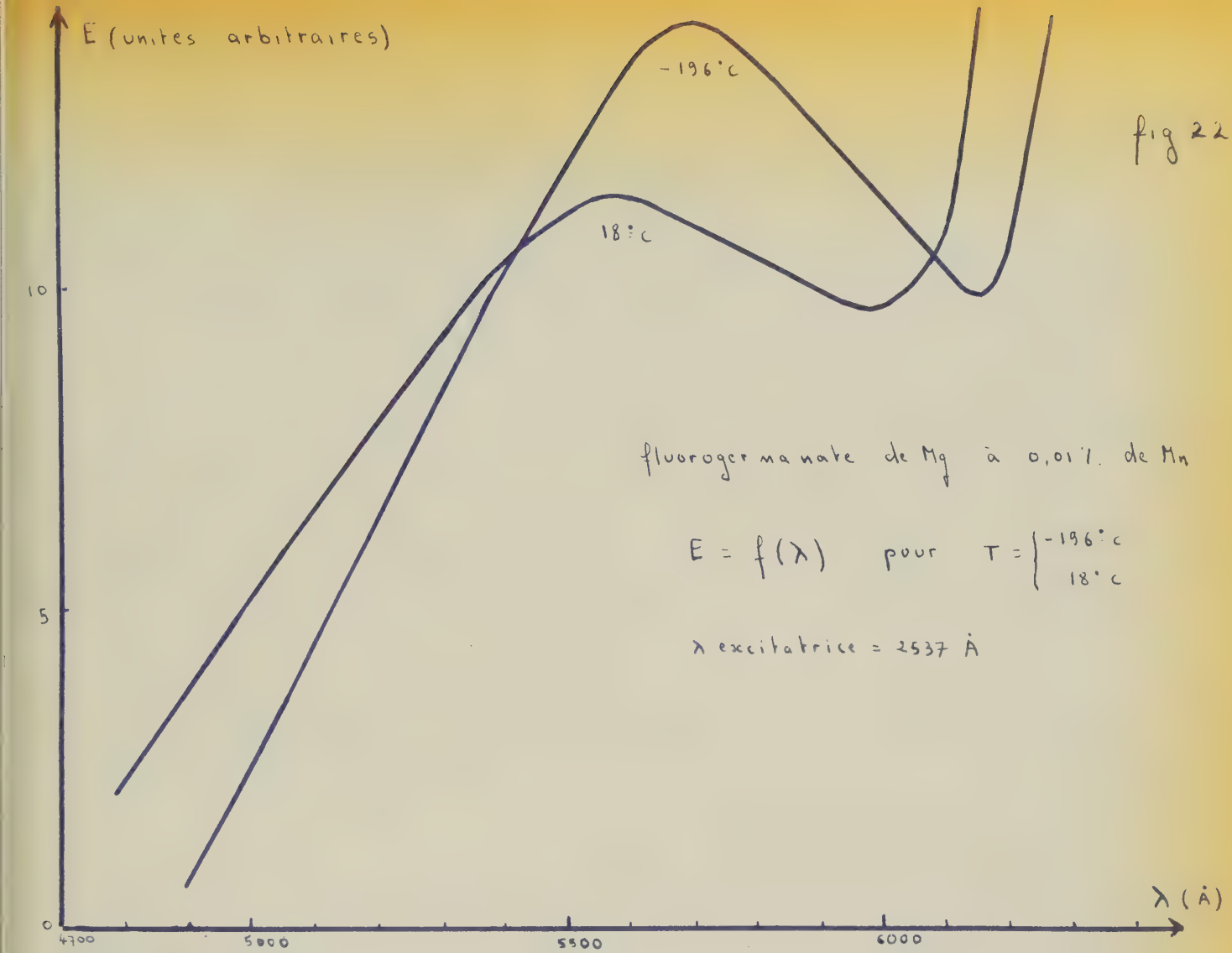


fig 22

fluorogermanate de Mg à 0,01 % de Mn

$E = f(\lambda)$ pour $T = \begin{cases} -196°C \\ 18°C \end{cases}$

λ excitatrice = 2537 Å

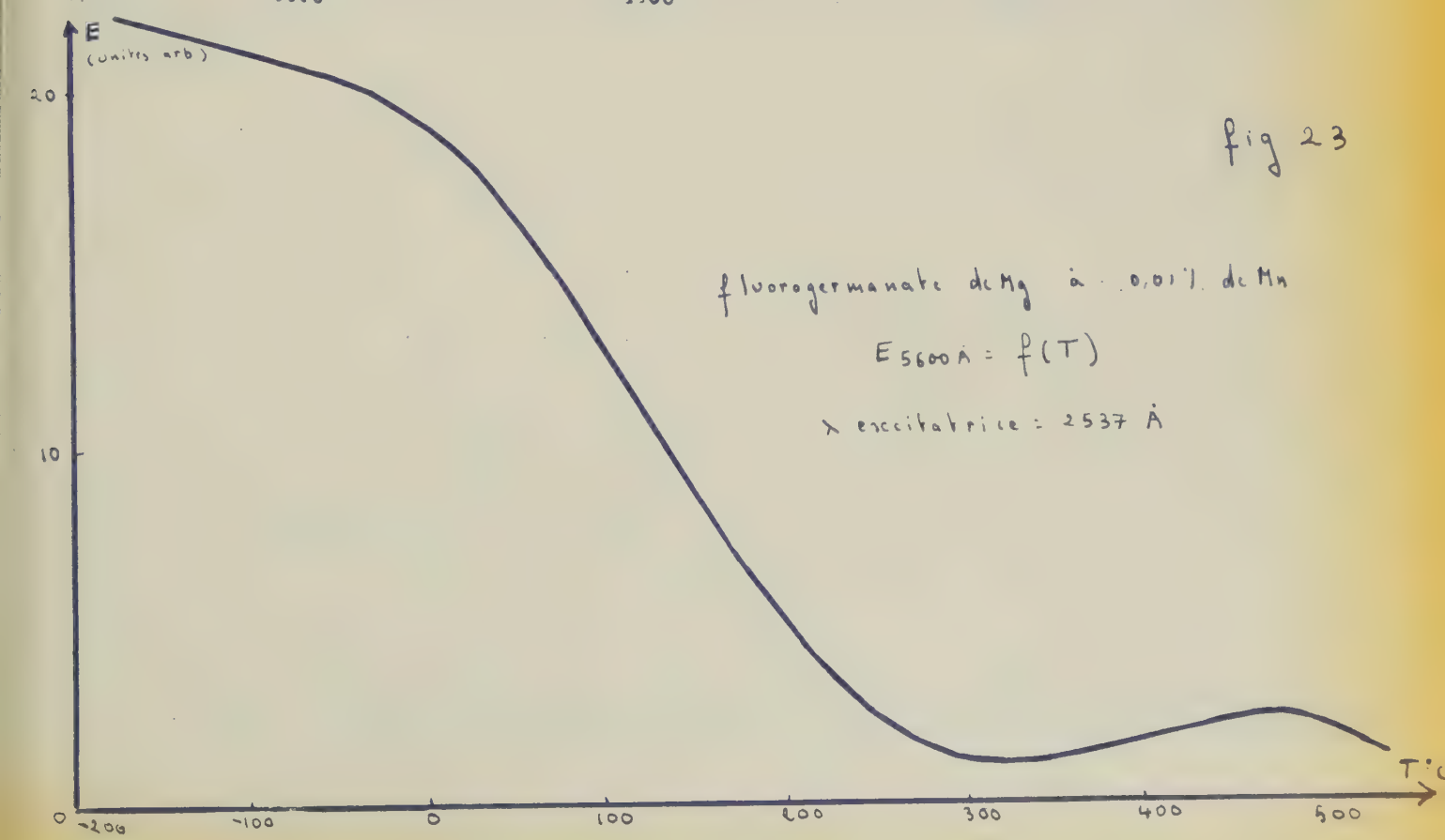


fig 23

fluorogermanate de Mg à 0,01 % de Mn

$E_{5600Å} = f(T)$

λ excitatrice = 2537 Å

IV - SPECTRE D'EMISSION DU FLUOROGERMANATE NON ACTIVE FOURNI PAR LA SOCIETE WESTINGHOUSE

Nous disposions également d'une petite quantité de fluorogermanate non activé qui nous avait été fourni gracieusement par la Société WESTINGHOUSE et qui avait été préparé dans des conditions différentes de celles du produit non activé étudié jusqu'ici (1).

L'étude de son spectre d'émission par $\lambda = 3650$ Å montre que ces deux produits diffèrent sensiblement (fig. 24).

I°) - Les bandes rouges sont plus intenses, ce qui semble indiquer que ce produit contient légèrement plus de manganèse que l'autre ;

2°) - La bande verte est pratiquement inexistante à I8° C. Par contre, son intensité augmente à - I96° C, alors que pour le produit étudié jusqu'ici elle décroissait (fig. 25) ;

3°) - D'autre part, si on le chauffe, on constate l'apparition d'une bande verte très peu intense à 500° C, ce qui semble en corrélation avec la plus grande quantité de manganèse (fig. 26) ;

4°) - La bande $\lambda = 6300$ Å a la même variation que celle des autres produits étudiés (max. à 360°). Par contre, la variation de la bande $\lambda = 6600$ Å ne s'apparente qu'à celle du produit contenant 0,0I % de Mn.

(1) - Nous remercions bien vivement M. IVEY, Ingénieur à la Société WESTINGHOUSE, qui nous a procuré cet échantillon.

fig 24

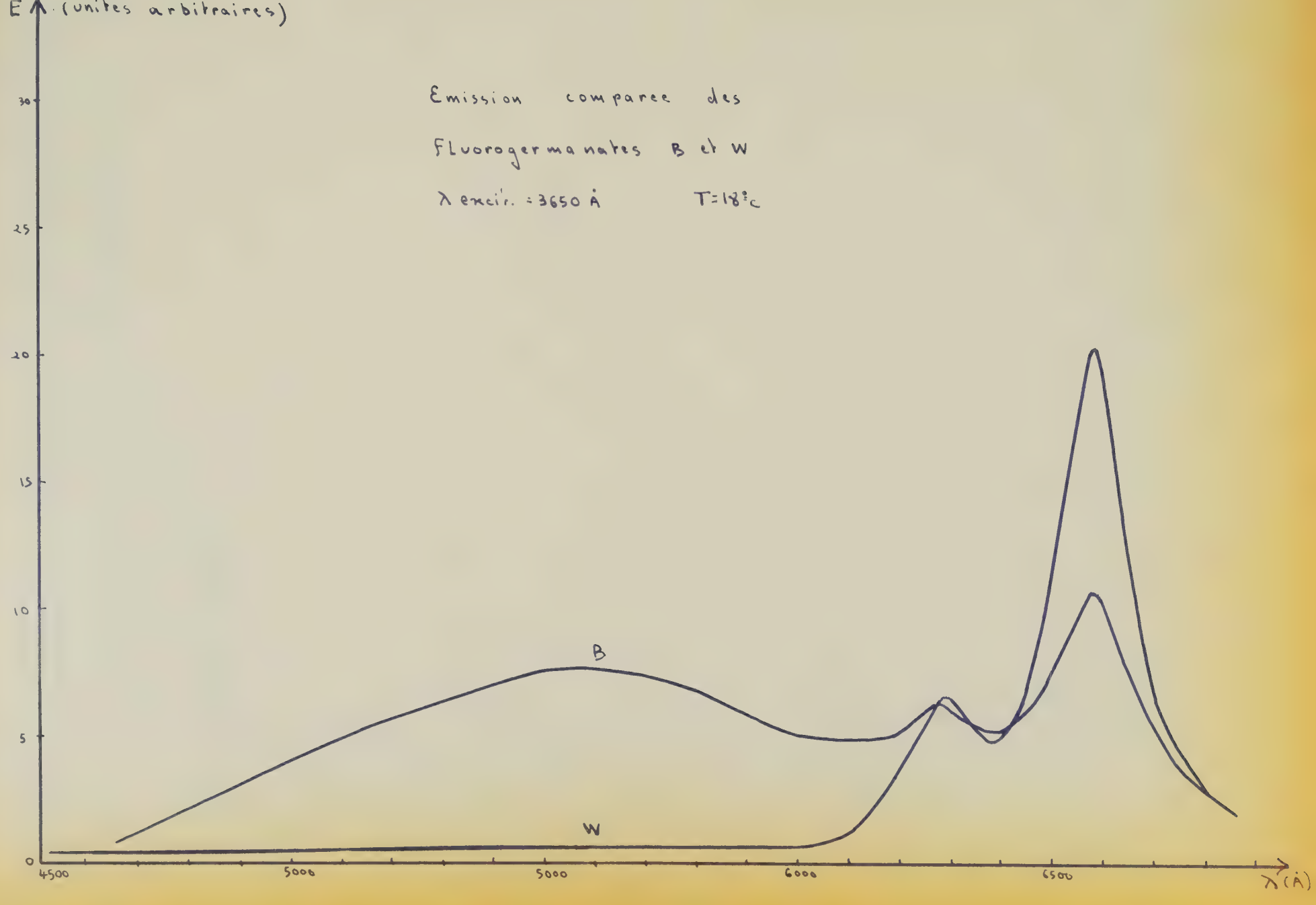

E (unités arbitraires)
Emission comparée des
Fluorogermanates B et W
λ excit. = 3650 Å
T = 18°c
30
25
20
15
10
5
0
B
W
4500
5000
5500
6000
6500
λ (Å)

fig 25

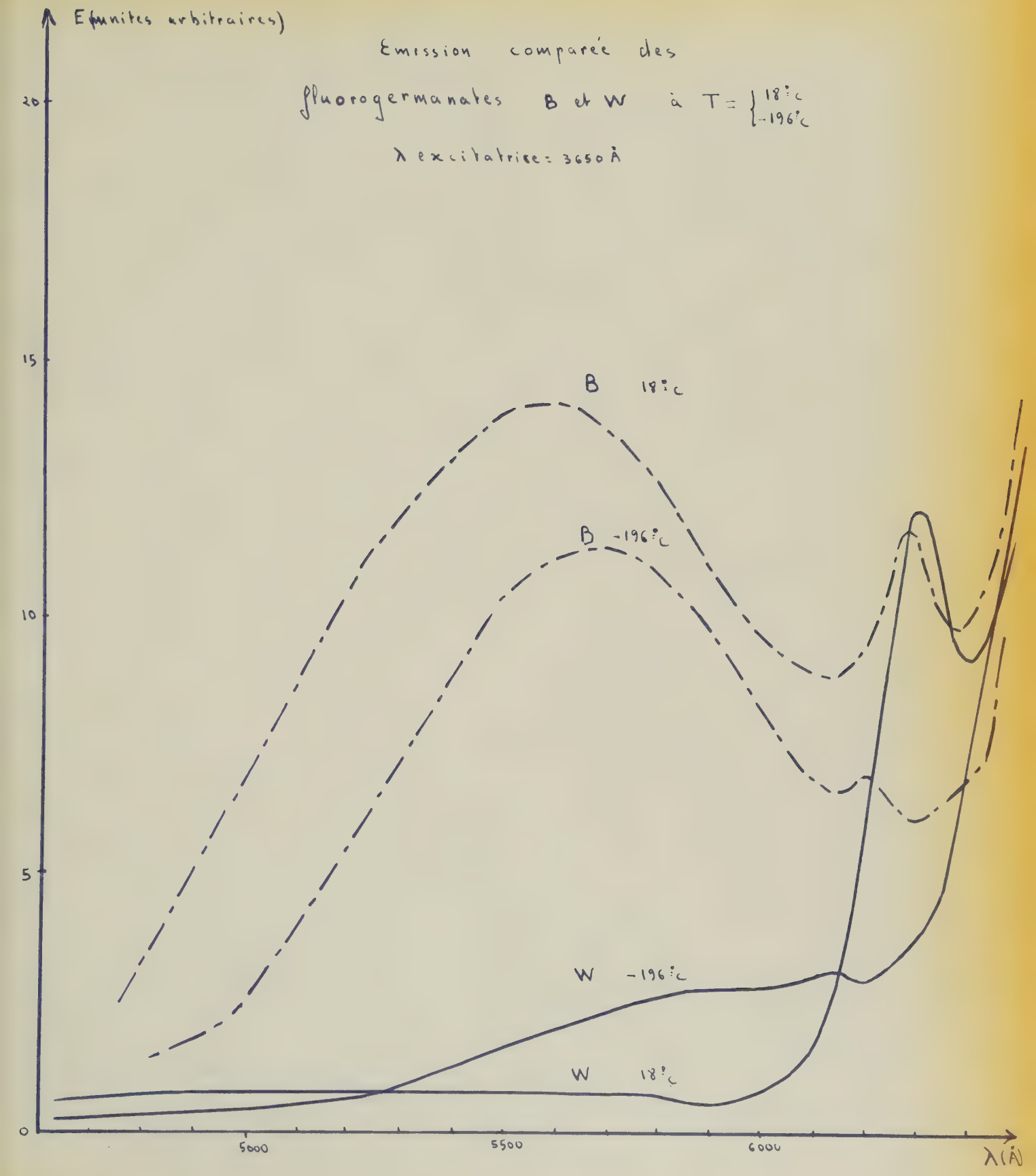
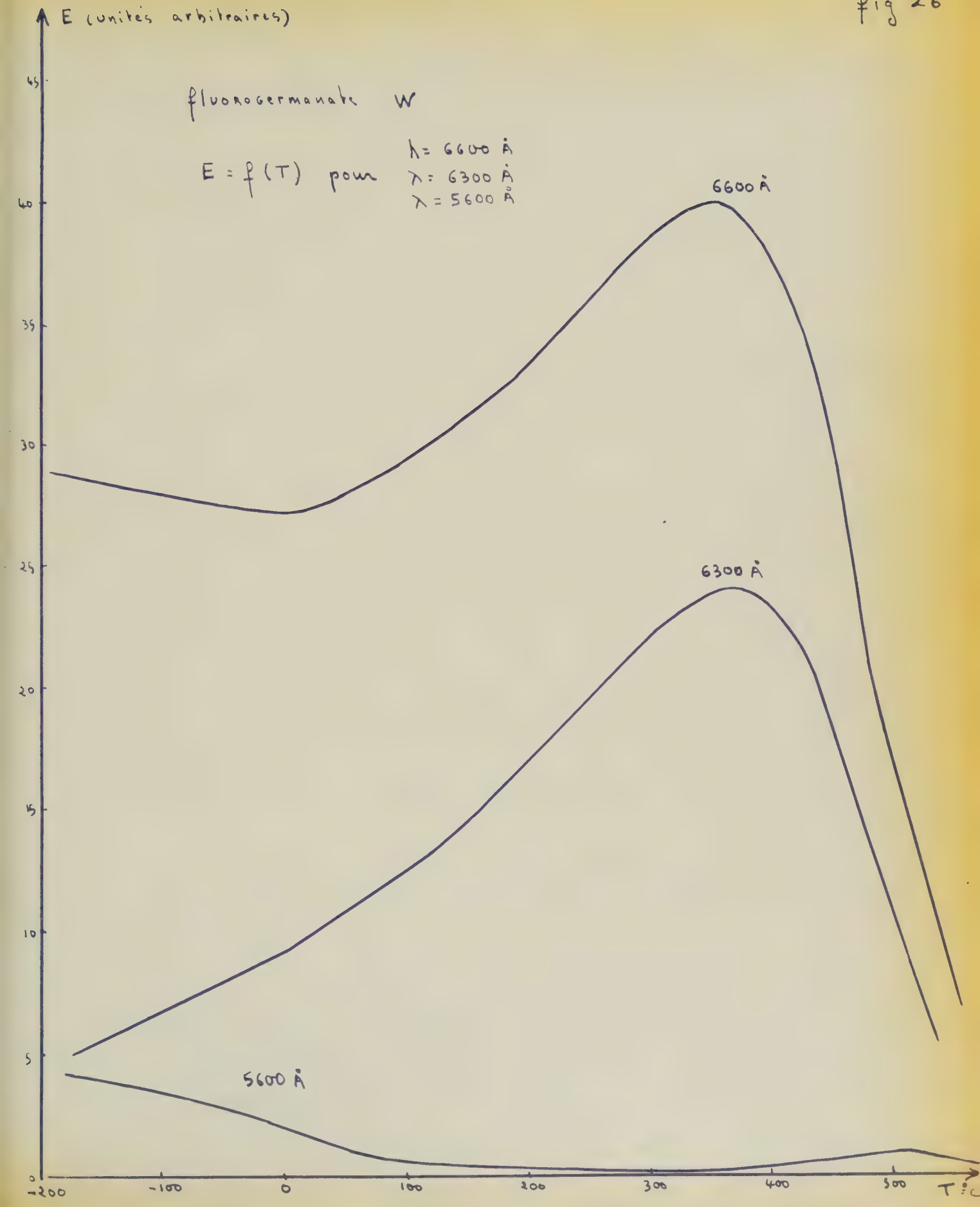

E (unités arbitraires)
Emission comparée des
fluorogermanates B et W à T = { 18°c / -196°c
λ excitatrice = 3650 Å
20
15
10
5
0
B 18°c
B -196°c
W -196°c
W 18°c
5000
5500
6000
λ (Å)

fig 26


E (unités arbitraires)
fluorogermanate W
E = f(T) pour
λ = 6600 Å
λ = 6300 Å
λ = 5600 Å
6600 Å
6300 Å
5600 Å
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
-200
-100
0
100
200
300
400
500
T°C

V - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

Nous avons repris les mesures précédentes, en substituant au monochromateur un spectrographe Huet à prisme de flint. Les spectres étaient enregistrés sur des plaques Super-Panchro Lumière. Les résultats obtenus sont identiques aux précédents : A la température ordinaire, la bande verte diminue avec la concentration ; pour les produits activés, on retrouve une émission verte à haute température.

Par suite de la faible intensité des bandes vertes, la fente du spectrographe était assez ouverte et les temps de pose étaient de plusieurs heures.

Nous avons également étudié le spectre d'émission du produit non activé excité par $\lambda = 2537$ Å, avec un spectrographe Huet réglé dans l'ultraviolet. Pour éliminer un faible fond continu émis par la lampe entre 3500 et 4000 Å, nous avons filtré le rayonnement excitateur à l'aide d'une solution de sulfate de cobalt et de nickel placée dans une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur. Cette solution, en effet, ne laisse passer dans l'ultraviolet que les radiations situées entre 2500 et 3300 Å.

Les figures 27 et 28 montrent l'enregistrement des spectrogrammes obtenu au moyen d'un microphotomètre enregistreur.

On voit qu'il existe pour le produit sans manganèse à I8°, en plus des bandes vertes et rouges, une bande de faible intensité située dans l'ultraviolet entre 3000 et 4300 Å, avec un maximum de longueur d'onde voisine de 3600 Å. Pour T = - I96° C on observe une déformation de cette bande : légèrement plus

intense et plus large, elle s'étend de 2700 Å à 4358 Å.

En raison du spectre continu relativement intense émis dans cette région spectrale par le brûleur H P W I25, il n'est pas possible de savoir s'il se produit une émission ultraviolette sous l'action de la radiation $\lambda = 3650$ Å.

On verra au chapitre VI que l'on retrouve cette émission ultraviolette en thermoluminescence.

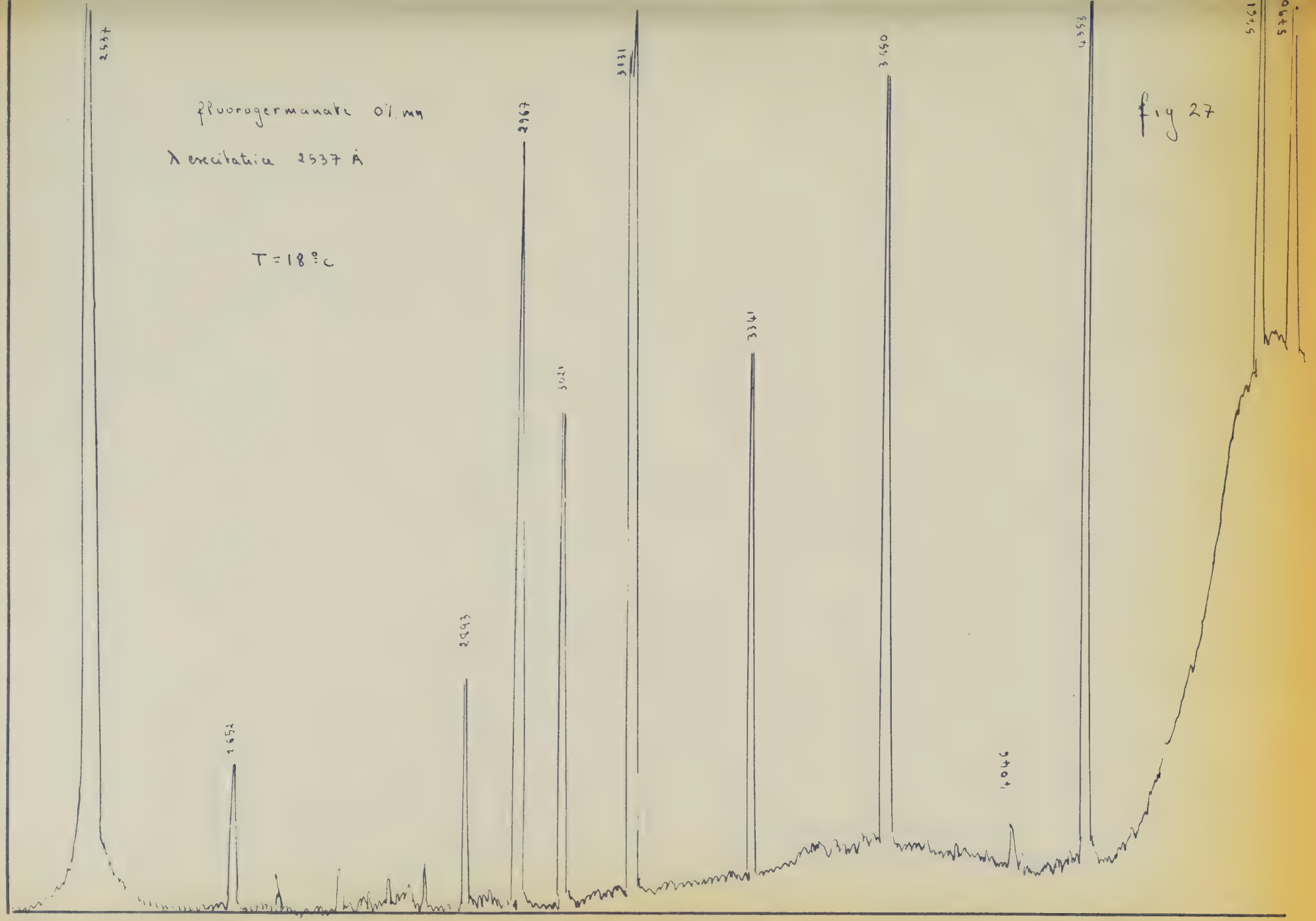

fluorogermanate 0,1 mm
λ excitatrice 2537 Å
T = 18°C
2537
2652
2993
2967
3021
3131
3341
3490
4046
4358
5461
5790

fig 27

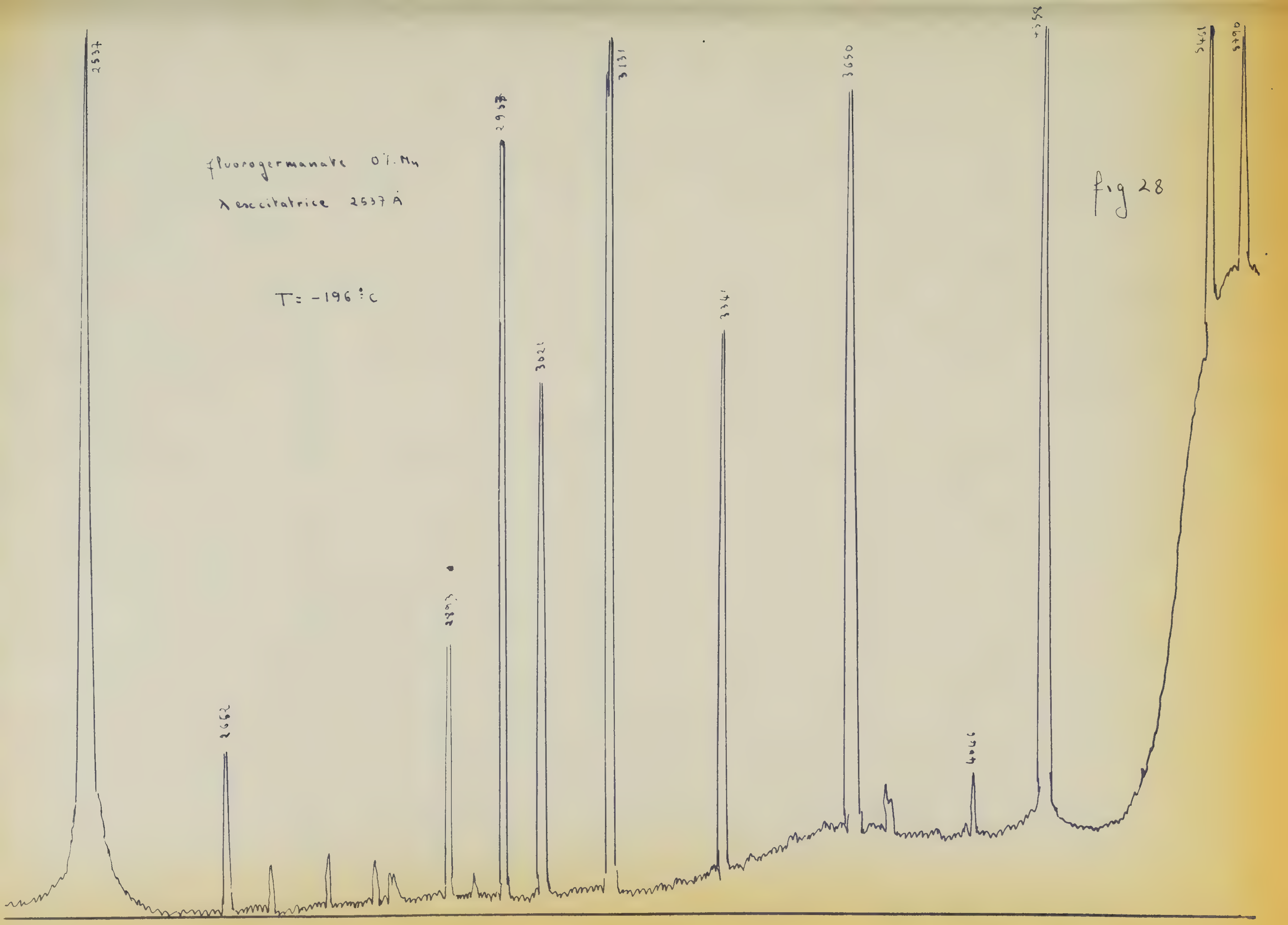


fig 28
fluorogermanate 0% Mn
λ excitatrice 2537 Å
T= -196 °C
2537
2652
2893
2968
3021
3131
3341
3650
4046
4358
5461
5790

VI - INFLUENCE DU FLUX EXCITATEUR

Afin de déterminer la loi de variation de l'intensité des différentes bandes en fonction du flux excitateur, nous avons fait varier celui-ci dans des rapports connus, en interposant sur le faisceau excitateur des grilles de laiton à mailles plus ou moins fines. Ces grilles ont, en effet, une transmission rigoureusement constante dans le domaine spectral utilisé (2000 - 5000 Å).

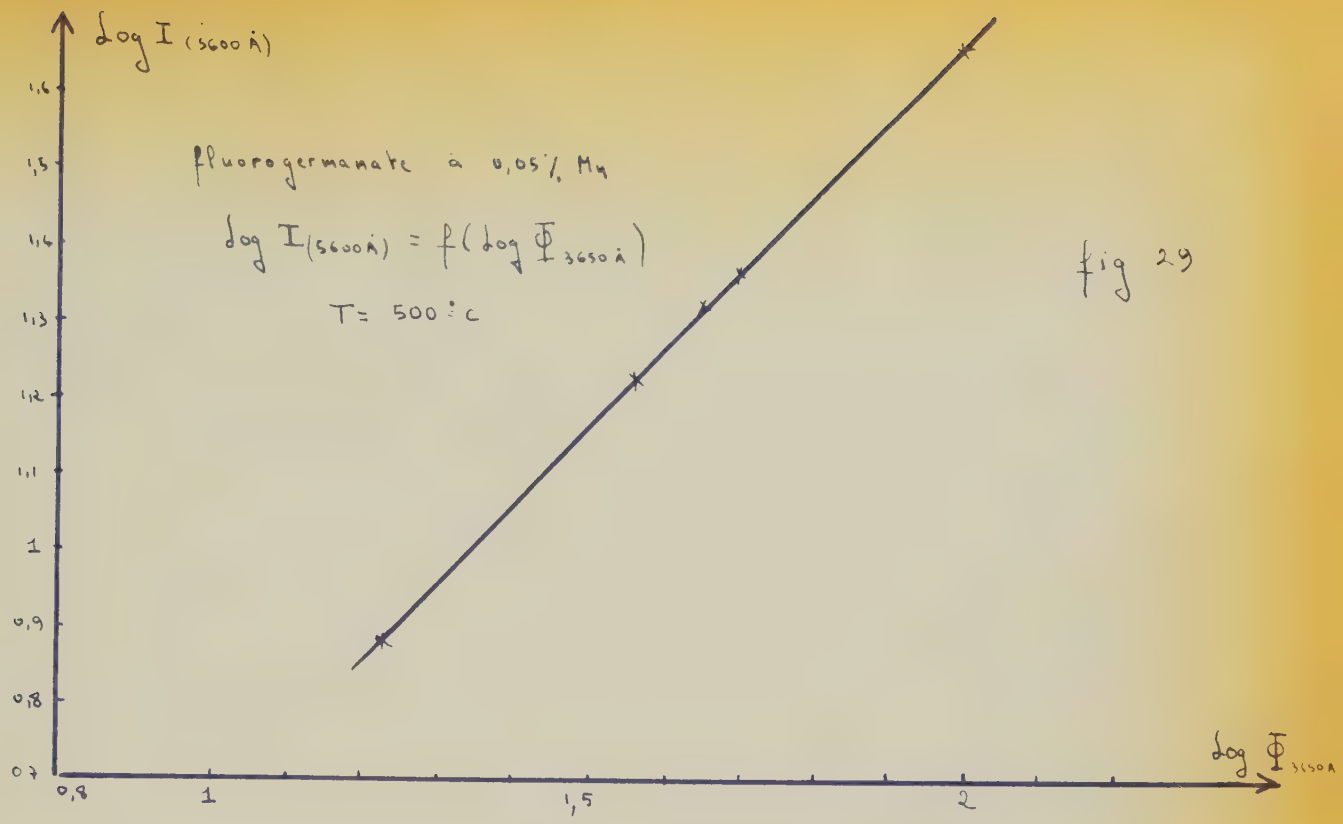
La série de grilles dont nous disposions permettait d'exciter les phosphors avec : I7 %, 37 %, 4I,5 %, 52 % et I00 % du flux total.

Nous avons opéré sur le produit sans manganèse et sur le produit à 0,05 % de Mn, à la température ambiante et à 500° C, pour les bandes λ = 5600, 6300 et 6600 Å en excitant par λ = 2537 et 6350 Å.

En supposant une loi $I = K \Phi^n$ nous avons tracé la courbe $\text{Log } I = f (\text{Log } \Phi)$. Dans tous les cas, la pente de la droite obtenue est égale à 1 (fig. 29). Les figures 30 et 3I représentent quelques unes des courbes $I = f (\Phi)$.

L'intensité des bandes varie donc linairement avec le flux :

$$I = K \Phi$$



fluorogermanate à 0,05 % Mn

$\log I_{(5600\text{Å})} = f(\log \Phi_{3650\text{Å}})$

T = 500 °C

fig 29

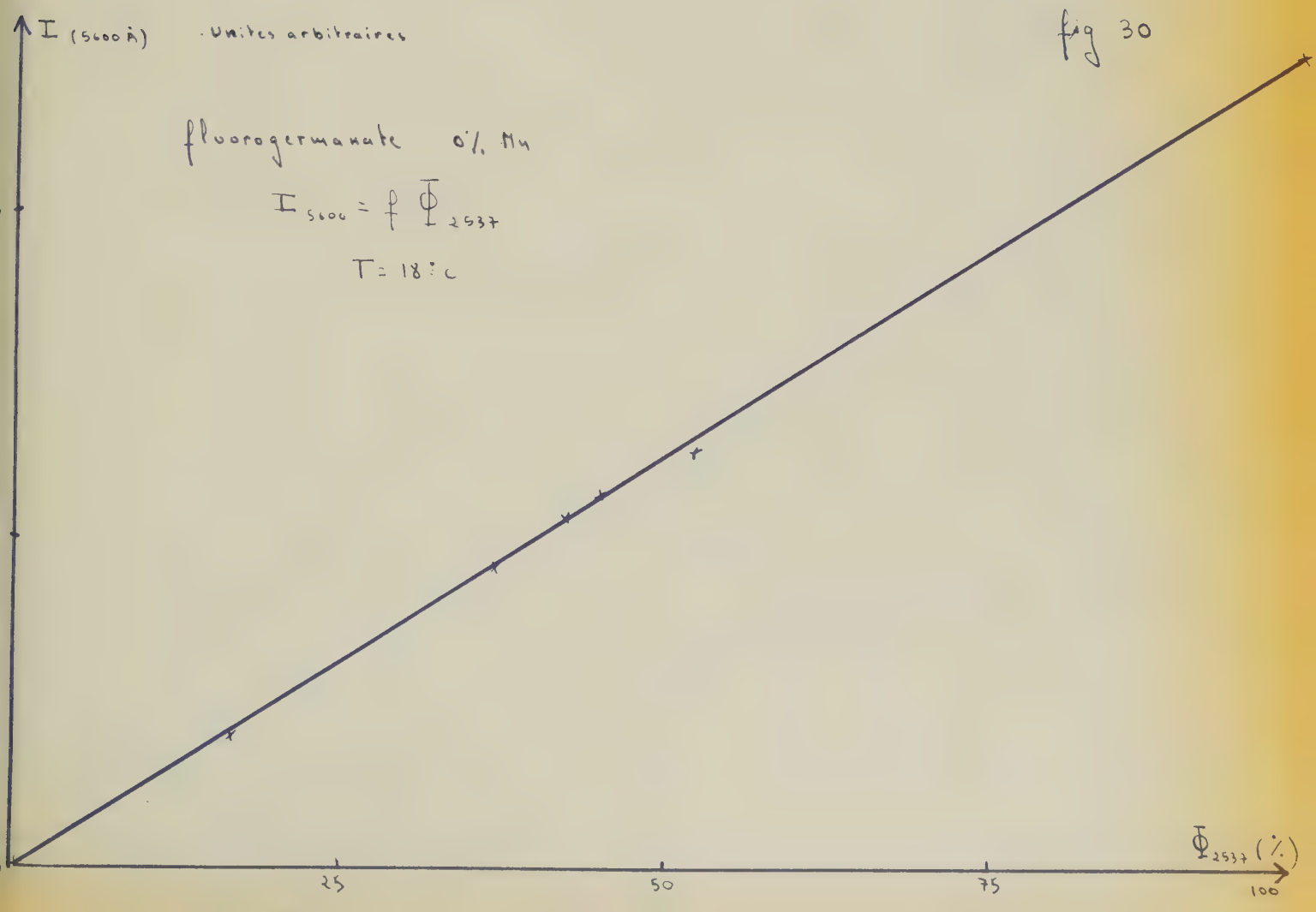


fig 30

fluorogermanate 0 % Mn

$I_{5600} = f\,\Phi_{2537}$

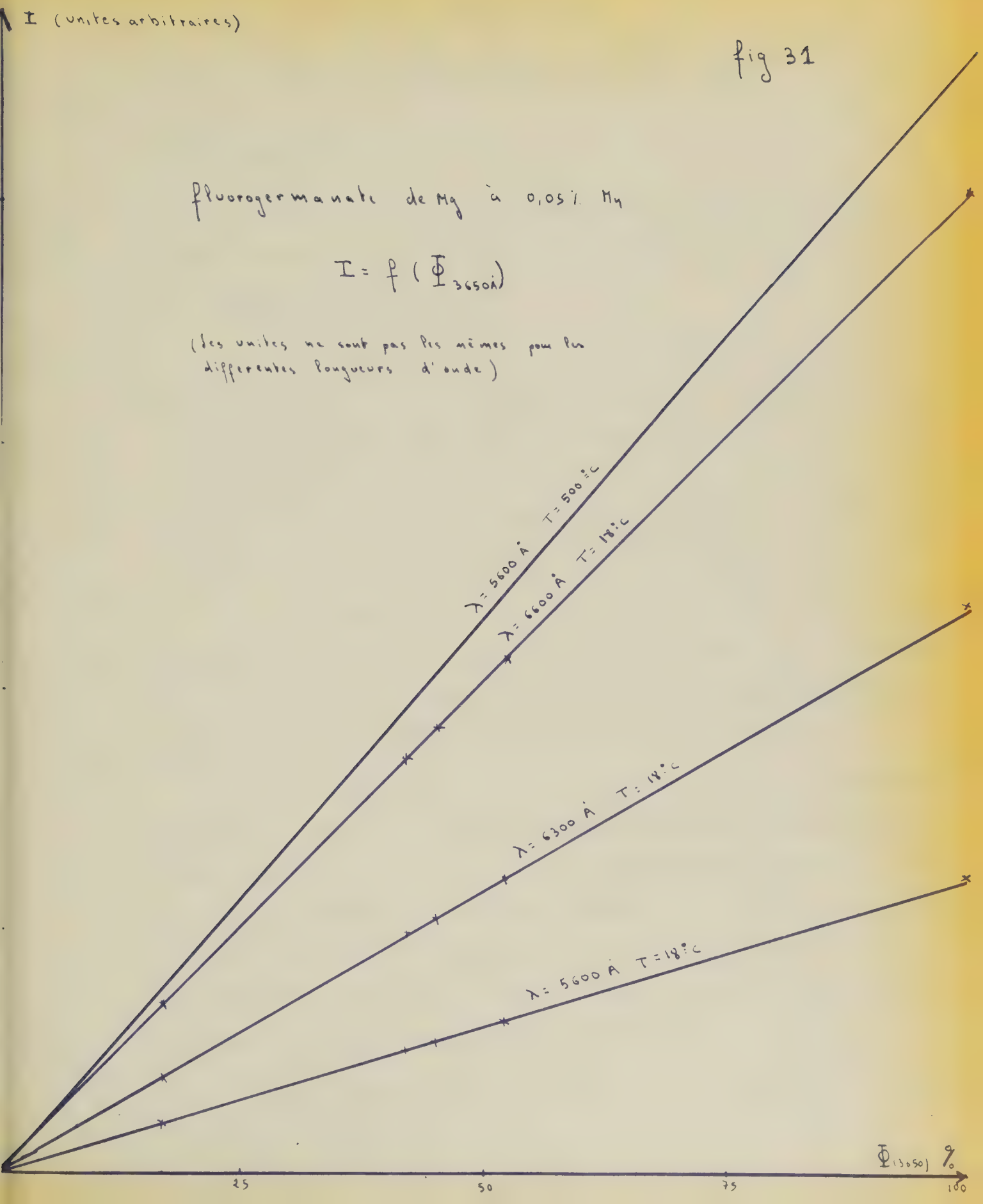
T = 18 °C

fig 31

fluorogermanate de Mg à 0,05 % Mn

$I = f(\Phi_{3650\text{Å}})$

(les unités ne sont pas les mêmes pour les différentes longueurs d'onde)



CHAPITRE III

SPECTRES D'ABSORPTION ET D'EXCITATION

I - EXCITATION

On appelle spectre d'excitation l'ensemble des radiations susceptibles de provoquer la luminescence d'un produit.

A) - METHODE EXPERIMENTALE

Il s'agit de choisir dans une source de lumière à spectre continu les radiations capables de provoquer la luminescence. Nous avons utilisé, comme source à spectre continu, un tube à hydrogène de grande puissance. L'hydrogène, en effet, à basse pression (ici 3 mm de Hg) soumis à une décharge alternative émet en dessous de 4000 Å un spectre continu d'origine moléculaire.

Ce tube de luminance élevée, reconstruit d'après les caractéristiques de celui utilisé par G. BARBE, était relié à une canalisation à vide (pompe à palette et pompe secondaire à huile permettant d'obtenir un vide de 10^{-6} mm de Hg).

Le remplissage d'hydrogène s'effectuait par diffusion à travers un tube de palladium chauffé électriquement à haute température. Le capillaire du tube à hydrogène, durant le fonctionnement, était refroidi énergiquement par un courant d'eau. Les conditions de fonctionnement étaient 2800 Volts, I,3 A, le dispositif d'alimentation étant constitué par un régulateur Voltreg 25 KVA et un transformateur à fuite.

Par suite de la faible luminosité de la bande verte,

nous n'avons pu utiliser la méthode spectrophotométrique qui consiste à isoler à l'aide d'un monochromateur des faisceaux de radiations quasi monochromatiques servant à exciter le phosphor, l'intensité de la lumière émise par celui-ci étant mesurée par un photomultiplicateur. Nous avons donc utilisé la méthode spectrographique, bien que celle-ci ne permette l'étude qu'à la température ordinaire :

Nous avons préparé des écrans luminescents, en déposant par sédimentation sur des plaques de verre les différents produits à étudier en suspension dans de l'alcool méthylique rigoureusement pur, puis en séchant la couche sous lampe infrarouge. On obtient ainsi des écrans assez minces, pour laisser passer la lumière qu'ils émettent, et d'épaisseur constante - Condition très importante, car l'intensité d'émission dépend de l'épaisseur. D'autre part, ils sont assez adhérents pour ne pas être détériorés par les différents contacts qu'ils peuvent subir. Ces écrans étaient placés dans le chassis du spectrographe Huet 30, réglé dans l'ultraviolet, dont la fente se trouvait juste devant la fenêtre de quartz du tube à hydrogène. Une plaque photographique Super-Panchro Lumière disposée derrière cet écran était impressionnée aux endroits où la luminescence du produit était excitée.

Pour distinguer le spectre d'excitation de la bande verte de celui des bandes rouges et pour éliminer le rayonnement direct de la source, nous avions intercalé entre l'écran luminescent et la plaque photographique différents filtres Wratten. Ces filtres étaient montés sur des caches supprimant

la partie visible du spectre de la source qui pouvait provoquer un halo sur le cliché.

Nous avons utilisé les filtres suivants :

- N° 29 rouge $\lambda > 6100$ Å Transmission 90 %
- N° 61 vert $4900 < \lambda < 5800$ Å Transmission 50 %

REMARQUE :

Les résultats ne peuvent être que qualitatifs, la répartition spectrale énergétique du rayonnement excitateur n'ayant pu être exactement déterminée.

B) - FLUOROGERMANATE SANS MANGANESE

1°) - Bandes rouges

Les temps de pose variaient de 20 à 30 minutes. Les courbes tracées représentent, en fonction de la longueur d'onde, les opacités mesurées au densitomètre Jobin - Yvon.

Pour les bandes rouges, on trouve deux larges bandes d'excitation, dont les maxima sont à 2900 Å et 4200 Å ; elles correspondent exactement aux bandes d'absorption caractéristiques du manganèse (fig. 32).

2°) - Bandes vertes

Les temps de pose étaient de l'ordre de 40 minutes.

On trouve encore deux bandes d'excitation, mais déplacées vers les courtes longueurs d'onde par rapport aux bandes précédentes. Leurs maxima se situent vers 2550 et 3600 Å (fig. 32).

C) - FLUOROGERMANATE ACTIVE A 0,05 % DE Mn

C'est le seul produit activé sur lequel on peut

opérer pour étudier l'excitation de la bande verte à la température ordinaire ; encore faut-il utiliser des durées d'exposition de l'ordre de trois heures, alors que pour les bandes rouges, les temps de pose sont voisins de la minute.

1°) - Bandes rouges

Les temps de pose varient de I5 secondes à I minute. On retrouve les trois bandes d'excitation connues : Maxima pour $\lambda = 2300$, 3I00, et 4200 Å (fig. 33).

2°) - Bandes vertes

Les temps de pose sont de l'ordre de 3 heures. On observe encore les deux bandes d'excitation trouvées pour le produit sans Mn, dont les maxima se situent à 2550 et 3600 Å (fig. 33).

REMARQUE :

Cette méthode ne permet pas de savoir si, à 500° C, le spectre d'excitation de la bande verte est pour les produits activés le même que celui qui a été observé à 20° C et, par suite, si ce sont les mêmes centres qui sont responsables de l'émission verte à haute température et à la température ambiante. Les résultats obtenus en excitant ces produits par $\lambda = 2537$ Å (chapitre II) semblent toutefois indiquer que les spectres d'excitation diffèrent.

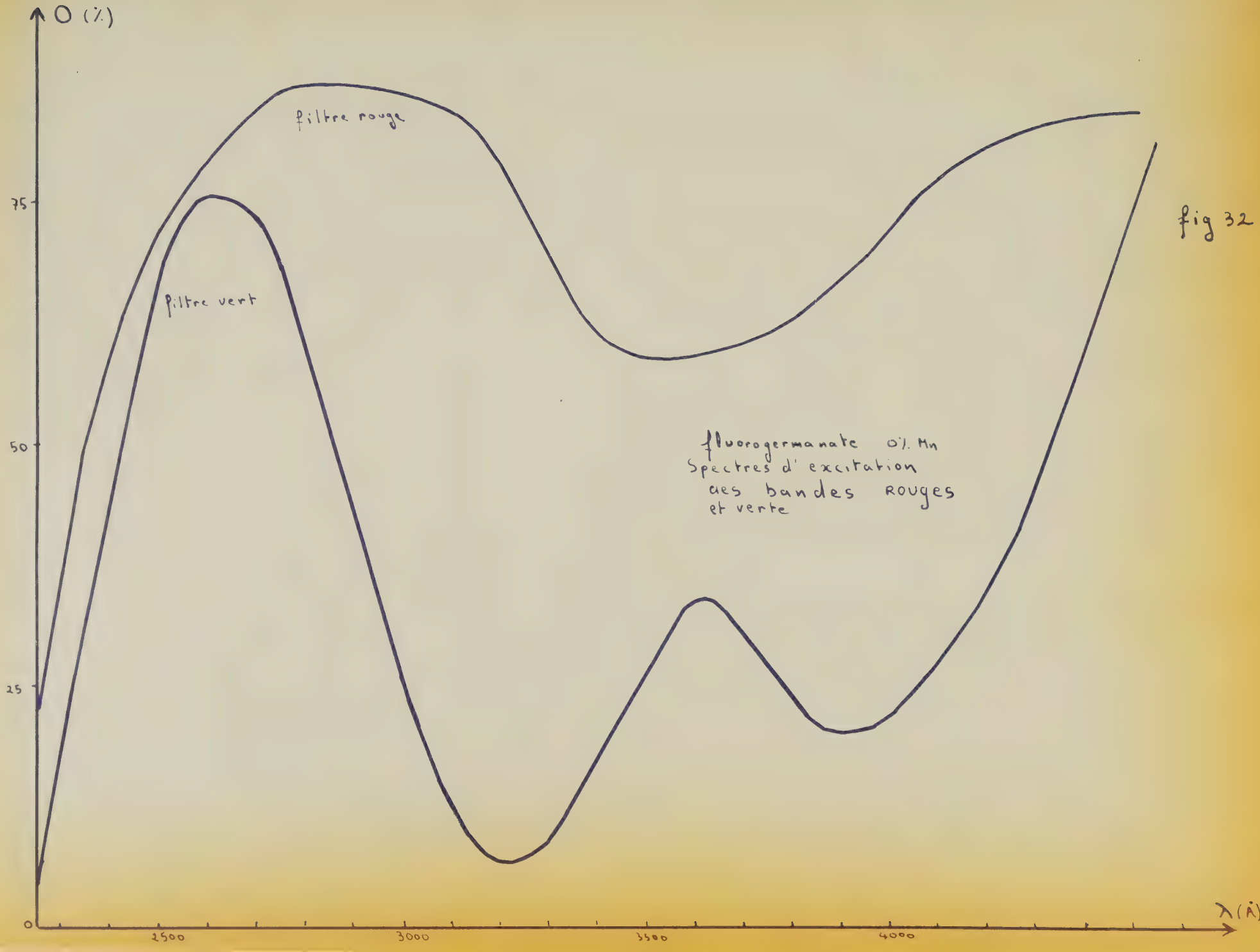

O (%)
75
50
25
0
filtre rouge
filtre vert
fluorogermanate 0% Mn
Spectres d'excitation
des bandes rouges
et verte
2500
3000
3500
4000
λ (Å)

fig 32

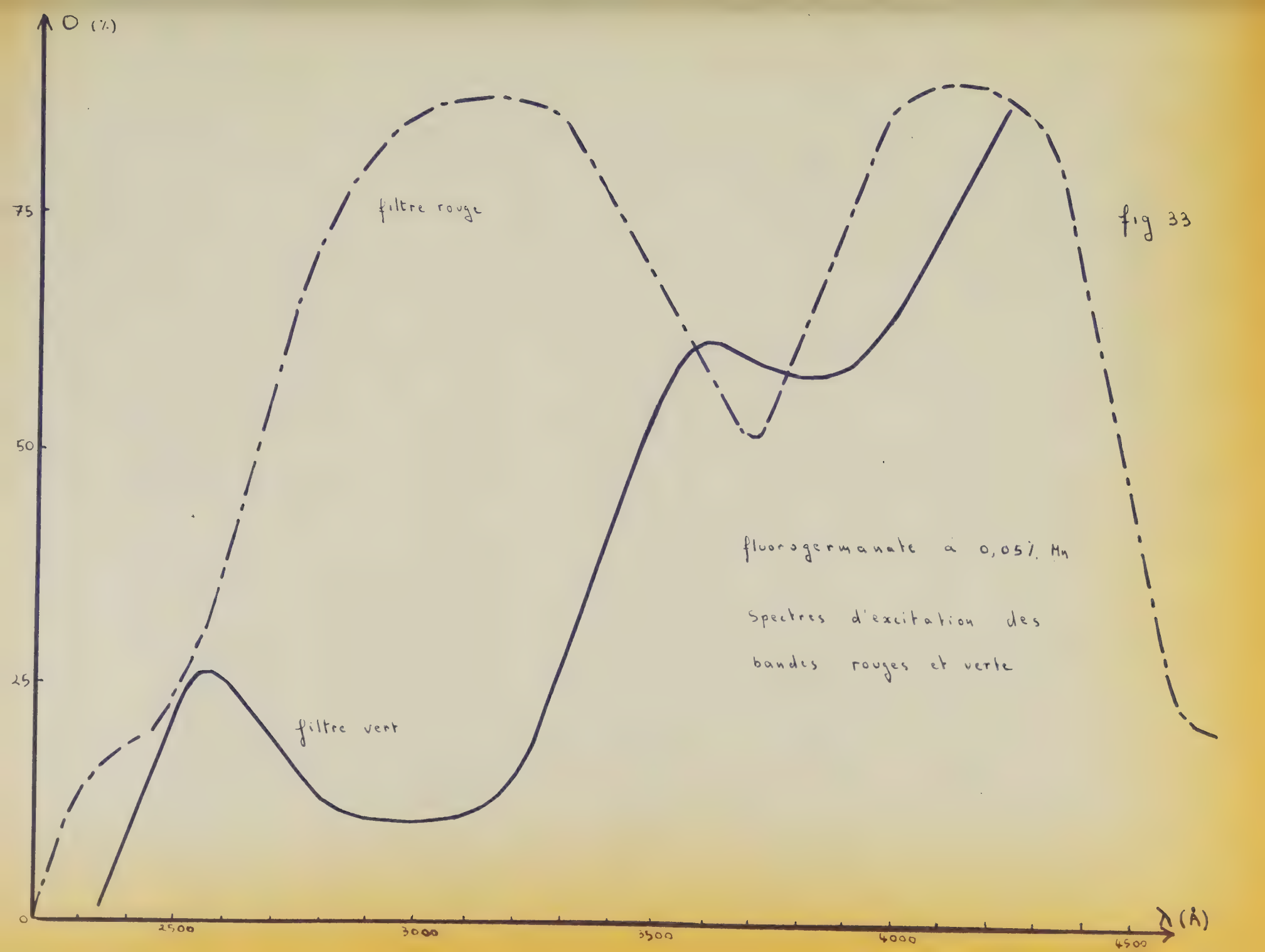


fig 33

fluorogermanate à 0,05% Mn

Spectres d'excitation des bandes rouges et verte

II - SPECTRES D'ABSORPTION

En plus des radiations qui servent à exciter les centres luminogènes, les substances luminescentes absorbent aussi d'autres radiations dont l'énergie est transformée en chaleur, modifiant ainsi l'état vibratoire des ions du réseau cristallin.

METHODE EXPERIMENTALE

Les mesures ont été faites au moyen d'un spectrophotomètre enregistreur, Lérès type T2 D. L'instrument a été utilisé en montage "Diffusion". Sur la position "différentiel", la lumière diffusée par le phosphor est comparée, pour chaque longueur d'onde, à celle qui est diffusée par une pastille de magnésie de même surface. On obtient donc directement les courbes de diffusion tracées en pourcentage par rapport à l'étalon de référence.

RESULTATS

La figure 34 montre, tracées sur le même graphique, les courbes de diffusion des fluorogermanates à 0,0I ; 0,05 ; 0,I ; et 0,4 % de Mn, ainsi que celle du produit sans activateur.

On retrouve les bandes d'absorption de Mn (λ = 2800 et 4200 Å) pour les produits activés.

Par contre, la courbe de diffusion du produit sans Mn diffère sensiblement des autres. On distingue une bande d'absorption assez intense de longueur d'onde λ= 2500 Å et des bandes plus faibles pour λ=2900, 3600 et 4I00 Å.

Ces résultats confirment ceux qui ont été obtenus

pour les spectres d'excitation, car les bandes $\lambda = 2900$ Å et $\lambda = 4100$ Å sont dues aux traces de manganèse contenues dans le produit et les bandes $\lambda = 2500$ Å et $\lambda = 3600$ Å doivent être attribuées aux centres responsables de l'émission verte, comme le montre la comparaison des courbes de la figure 32.

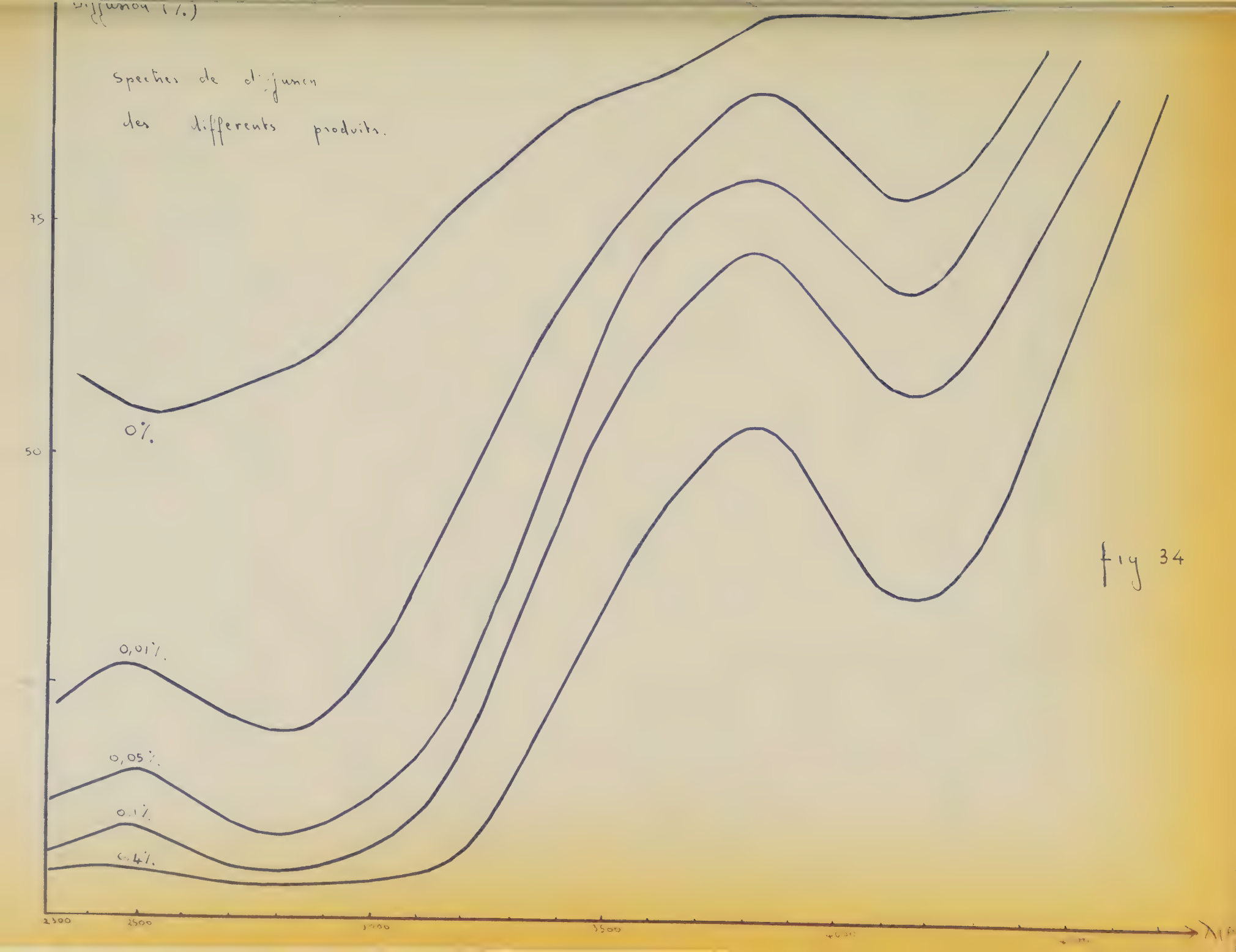

Diffusion (%)
Spectres de diffusion
des differents produits.
75
50
0%.
0,01%.
0,05%.
0,1%.
0,4%.
2300
2500
3000
3500
λ (A°)

fig 34

CHAPITRE IV

INFLUENCE DES CONDITIONS DE PREPARATION SUR L'EMISSION DU FLUOROGERMANATE DE MAGNESIUM

Pour le matériau de base, nous employons dans tous les cas le mode de préparation suivant :

MgO	1,7 g.	
GeO_2	1,25 g.	= 3,32 g.
$FeMg$	0,37 g.	

Le mélange est chauffé à 1050° C pendant 2 h.30, broyé et passé au tamis. On effectue ensuite une deuxième calcination de 20 heures à 1050° C également. On broie à nouveau et on passe au tamis.

I - PRODUIT SANS MANGANESE

Nous avons préparé simultanément (donc dans les mêmes conditions de température de chauffage et de refroidissement) le même produit dans deux creusets différents : l'un en platine, l'autre en palladium. Nous avons obtenu deux produits sensiblement différents :

Celui préparé dans le creuset de platine présente une faible luminescence rose due aux traces de manganèse existant dans les produits de base (courbe 4, fig. 35).

L'autre, préparé dans le creuset de palladium, a une couleur verte sous excitation par 3650 Å. L'étude au monochromateur montre que la courbe de luminescence se compose d'une

bande verte (5600 Å) et de deux bandes rouges dues au manganèse (courbe 3, fig. 35).

La différence sensible entre les deux courbes semble montrer une influence du creuset due vraisemblablement à l'attaque de celui-ci par le fluor. (un essai effectué dans un creuset de silice donna un résultat analogue à celui de la courbe (4), mais le creuset fut fortement attaqué). En vue de vérifier si la bande verte observée était due au palladium, nous avons essayé de préparer du fluorogermanate dans le creuset de platine en y incorporant une quantité connue de palladium. Pour cela, nous avons utilisé du chlorure de palladium (35 % de Pd) que nous avons pesé et dissous dans un volume d'eau connu, il suffit donc de mesurer le volume de la solution que nous ajoutons au produit de base.

La quantité de palladium à introduire semble très critique : Les résultats concernant quelques-uns des échantillons préparés sont reportés sur les courbes (1), (5) et (6) (fig. 1).

courbe (1)	$15 \cdot 10^{-4}$ % Pd	(teneur en Pd introduite avant cuisson)
courbe (5)	$9 \cdot 10^{-4}$ % Pd	
courbe (6)	$36 \cdot 10^{-4}$ % Pd	

Toutefois, d'autres échantillons préparés en introduisant également $15\ 10^{-4}$ % de Pd ont donné des résultats voisins de ceux figurant sur la courbe (5). Nous avons également essayé d'introduire le palladium sous forme de nitrate de palladium (40 % de Pd). Les résultats furent identiques à ceux obtenus avec le chlorure de palladium.

Dans tous les cas, l'intensité de la bande verte présente la même variation en fonction de la température (extinction de la luminescence verte vers 300° C).

REMARQUE :

C'est en modifiant la proportion de F_2Mg dans le produit de base que nous avons obtenu la bande verte la plus intense : La courbe (2) correspond à IO % de F_2Mg supplémentaire (0,7 g. de F_2Mg).

On observe dans ce cas une absorption plus élevée dans l'ultraviolet en dessous de $\lambda = 3400$ Å : La diffusion est de 39 %, au lieu de 55 % pour le produit de base, pour $\lambda = 2500$ Å, et de 52 % au lieu de 63 % pour $\lambda = 3000$ Å.

II - PRODUIT ACTIVE

Nous avons également fabriqué simultanément un produit activé à 0,I % de Mn dans un creuset de platine et dans un creuset de palladium.

A la température ambiante, le produit préparé dans le creuset de palladium présente une faible bande verte, alors que le produit préparé dans le platine en est exempt. Par contre, en fonction de la température les deux produits présentent un maximum pour la bande verte, sensiblement de même importance, vers 480° C (fig. 36 et 37).

Ces résultats laisseraient à penser que la bande verte observée à haute température serait due à Mn^{++}, alors que pour la bande verte observée à la température ambiante le palladium jouerait un certain rôle.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec les arséniates de Mg (Mn) fabriqués dans des creusets de silice et où la bande verte n'apparaît qu'à haute température.

III - ESSAIS EN ATMOSPHERE CONTROLEE

Nous avons utilisé un four, dans lequel on pouvait faire circuler un courant gazeux. Nos essais ont porté sur :

1°) - Deux produits à 0 % et 0,I % de Mn respectivement, dans un creuset de palladium, sous atmosphère de N_2 plus quelques traces de NH_3. Il y eut une très forte attaque du creuset ; les produits obtenus ne sont pas luminescents et ont une couleur grise due au palladium.

2°) - Un produit non activé dans un creuset de palladium sous atmosphère de N_2 qui ne présente aucune luminescence quelle que soit la température.

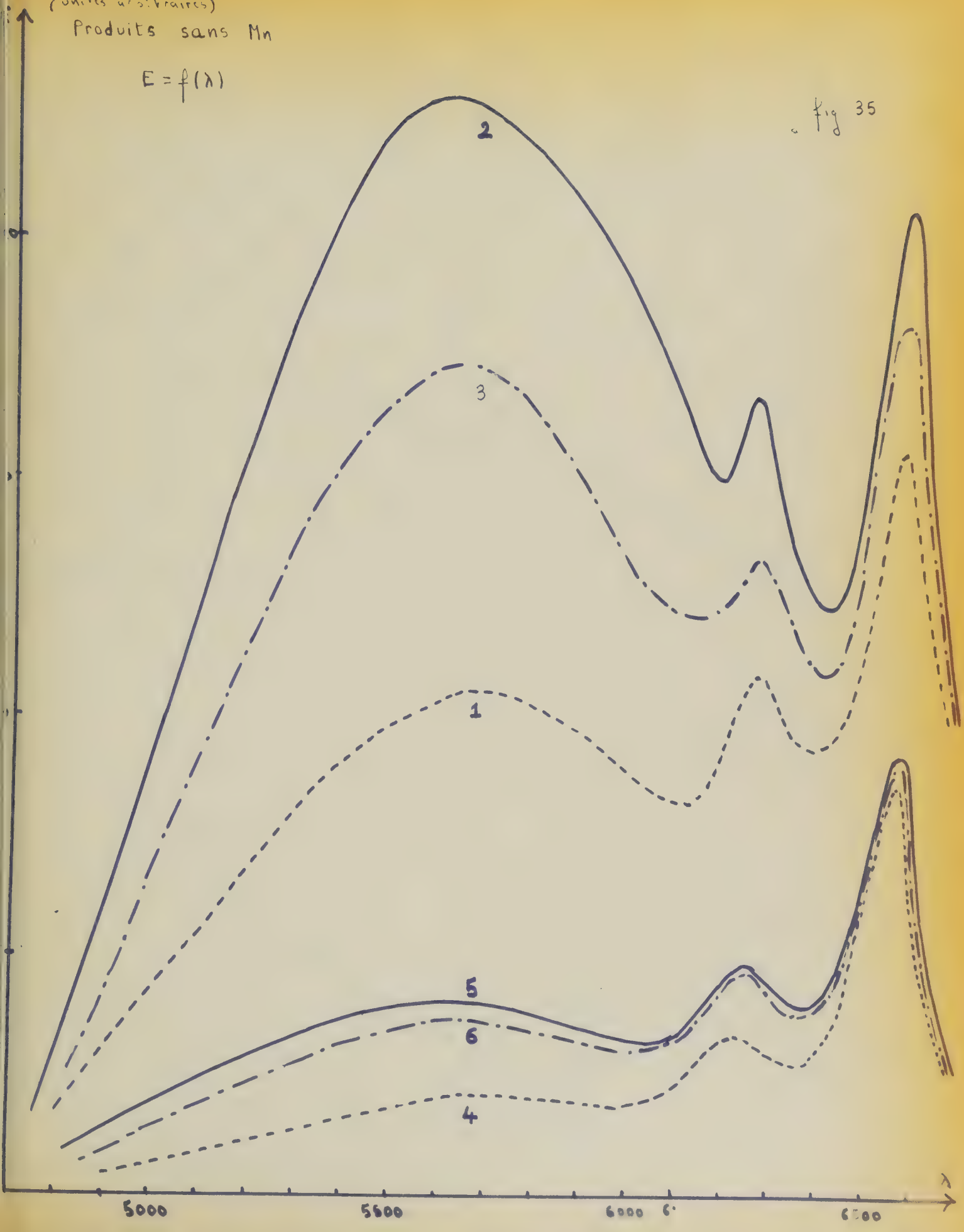
Nous n'avons donc pas pu réduire la valeur de l'activateur Mn^{4+}, afin d'obtenir un produit fluorescent riche en manganèse divalent.

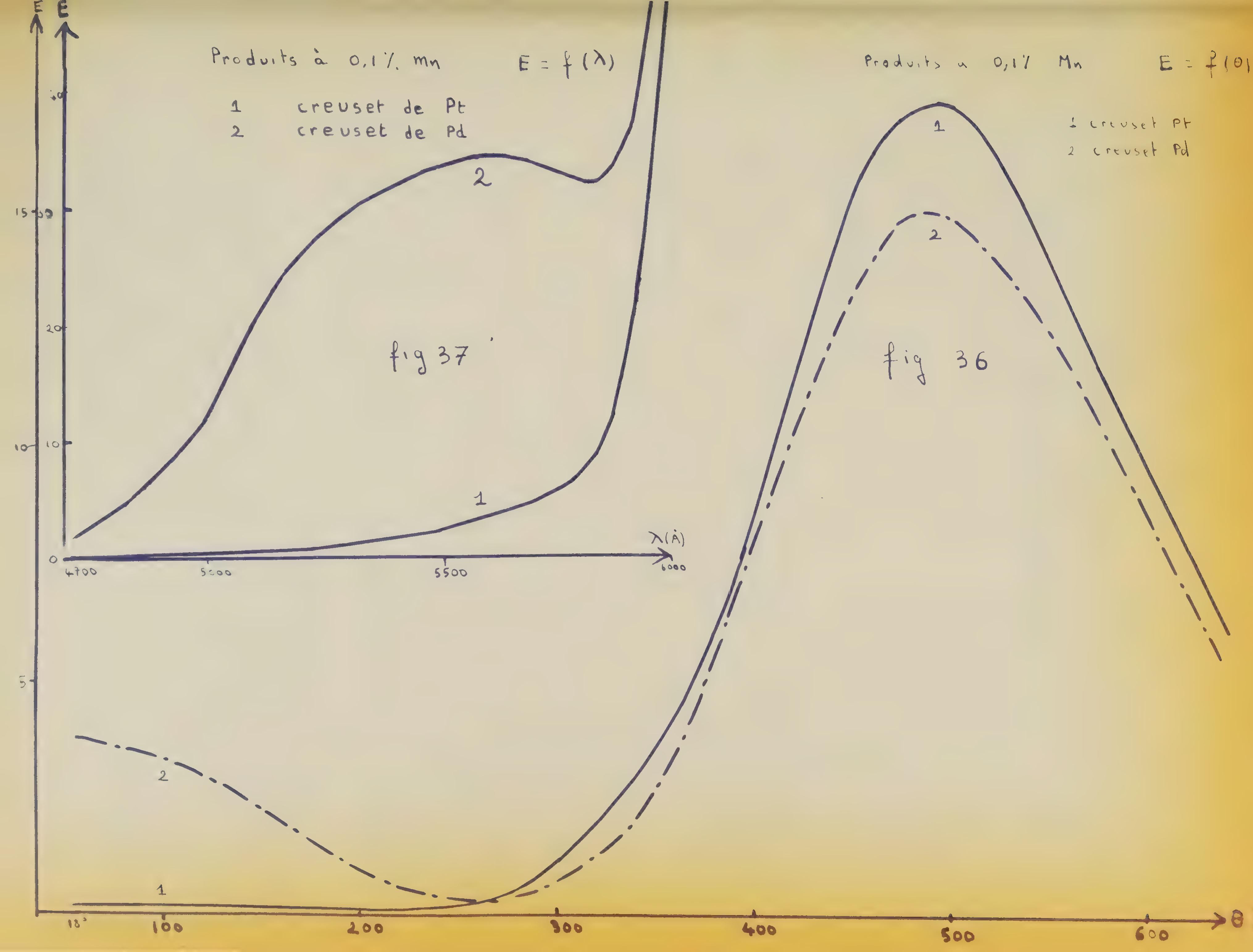
(unités arbitraires)

Produits sans Mn

$E = f(\lambda)$

fig 35





Produits à 0,1% mn
E = f(λ)
1 creuset de Pt
2 creuset de Pd
fig 37
λ(Å)
4700
5000
5500
6000
Produits à 0,1% Mn
E = f(θ)
1 creuset Pt
2 creuset Pd
fig 36
18°
100
200
300
400
500
600
θ
E
5
10
15
20

CHAPITRE V

COLORATION & BLANCHIMENT

I - PRODUIT NON ACTIVE

L'irradiation sous vide du fluorogermanate non activé, s'accompagnant d'un accroissement de sa photoconductibilité et provoquant la coloration du produit (5), nous avons étudié l'influence de cette irradiation sur la luminescence.

Nous avons irradié sous vide ($P = 10^{-4}$ mm de Hg) une couche vierge du fluorogermanate non activé, au moyen d'un brûleur H P K I25 W., pendant 20 heures, temps nécessaire pour atteindre une coloration complète. On constate un grand affaiblissement de l'émission de luminescence sous excitation par $\lambda = 3650$ Å. La courbe 1 de la figure 38 donne la répartition spectrale de l'énergie de la substance vierge et la courbe 5 celle de la substance colorée.

Nous avons ensuite blanchi optiquement la pastille en l'irradiant par les mêmes longueurs d'onde, mais à l'air, à la pression atmosphérique, pendant 5 heures. On constate que l'on ne retrouve pas une luminescence aussi intense que celle de la pastille vierge (courbe 3). Une irradiation plus prolongée ne modifie pas le résultat.

Puis nous avons coloré à nouveau cette pastille par irradiation sous vide pendant 20 heures (temps nécessaire pour réobtenir la luminescence de la courbe 5). La courbe intermédiaire 4 correspond à une irradiation de 2 heures.

Cette pastille colorée fut alors blanchie thermiquement par chauffage à 400° C, pendant 2 heures. On retrouve alors la luminescence de la couche vierge (courbe 1). Un chauffage de même durée à 350° C ne donnerait qu'un blanchîment partiel.

La pastille devenue identique à la pastille d'origine, par chauffage à 400° C, fut alors irradiée à la pression atmosphérique, pendant 5 heures. On retrouve l'émission représentée par la courbe 3. La courbe intermédiaire 2 correspond à une irradiation d'une heure.

Par chauffage à 400° C, pendant 2 heures, on retrouve la luminescence de la courbe 1.

En irradiant sous vide la couche blanchie thermiquement pendant une durée d'une heure, nous avons obtenu un affaiblissement qui correspond sensiblement à la courbe 3. En prolongeant l'irradiation on atteint finalement la courbe 5.

Nous avons également fait un essai à partir d'une couche vierge en l'irradiant par le brûleur H P K I25 W., pendant 20 heures, sous vide, mais en interposant entre la pastille et ce brûleur un filtre "Corning O I60" qui absorbe toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à 3000 Å. On obtient la luminescence donnée par la courbe 3 (comme si on avait irradié la couche à la pression atmosphérique par le brûleur nu) au lieu de la courbe 5.

II - PRODUITS ACTIVES

Afin de voir si ce phénomène se produit également pour le fluorogermanate activé, nous avons repris les mêmes expériences avec des échantillons contenant 0,0I, 0,05 % et 0,I % de Mn.

Avec le produit à 0,0I % de Mn, on retrouve un affaiblissement de la luminescence quand on colore la couche. Le blanchîment thermique donne à nouveau la luminescence du produit non irradié, alors que le blanchîment optique ne la rétablit que partiellement (fig. 39) ; toutefois, les variations sont moins importantes que pour le produit ne contenant pas de Mn.

Avec le fluorogermanate activé à 0,05 % de Mn, l'effet de la coloration est encore plus faible. Le blanchîment thermique donne toujours la luminescence initiale, alors que l'irradiation à la pression atmosphérique ne la rétablit pas totalement.

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus. On a porté en fonction de la concentration la valeur des rapports de l'énergie E de la bande 6580 Å de la couche vierge aux énergies E_c et E_o de cette même bande pour la couche colorée et pour la couche blanchie optiquement. On voit ainsi que la phénomène de coloration devient de moins en moins sensible à mesure que la concentration en manganèse augmente.

CONCENTRATION	0 %	0,0I %	0,05 %	0,I %
E/E_c	4,I	3,2	I,6	I,3
E/E_o	I,5	I,3	I,I5	I,I2

Un essai de coloration a été également fait dans l'azote, c'est-à-dire dans des conditions plus voisines des conditions d'emploi industriel du fluorogermanate : Le fluorogermanate de Mg activé au manganèse est, en effet, utilisé pour corriger la couleur des lampes à vapeur de mercure. Les ampoules sont en général remplies d'azote "S" à une pression de 500 mm de Hg à la température ambiante, auquel on ajoute environ 0,I % d'oxygène. Nous avons coloré du fluorogermanate activé à 0,I % de Mn dans une atmosphère d'azote pur à une pression de 500 mm de Hg à I8° C et nous avons obtenu une diminution de luminescence de l'ordre de I0 %, comme dans le cas de l'irradiation prolongée de la substance à l'air à la pression atmosphérique. Mais cet effet doit vraisemblablement être encore moins sensible dans le cas des lampes à lumière corrigée puisque, lorsqu'elles fonctionnent, le phosphor est porté à une température de 350° environ, c'est-à-dire presque la température du blanchiment thermique.

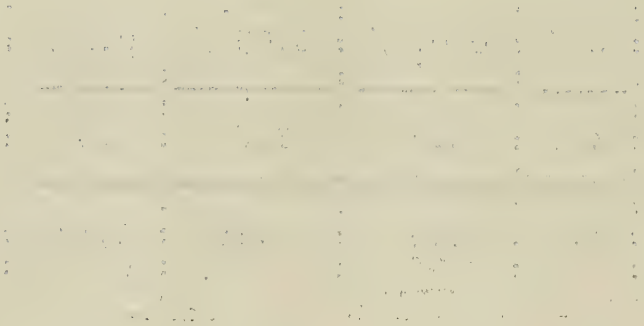


fig 38

Produit sans Mn

$E = f(\lambda)$

1) Couche Vierge
   couche blanchie thermiquement
3) Couche irradiée 5h P. At.
   couche blanchie optiquement
5) Couche colorée

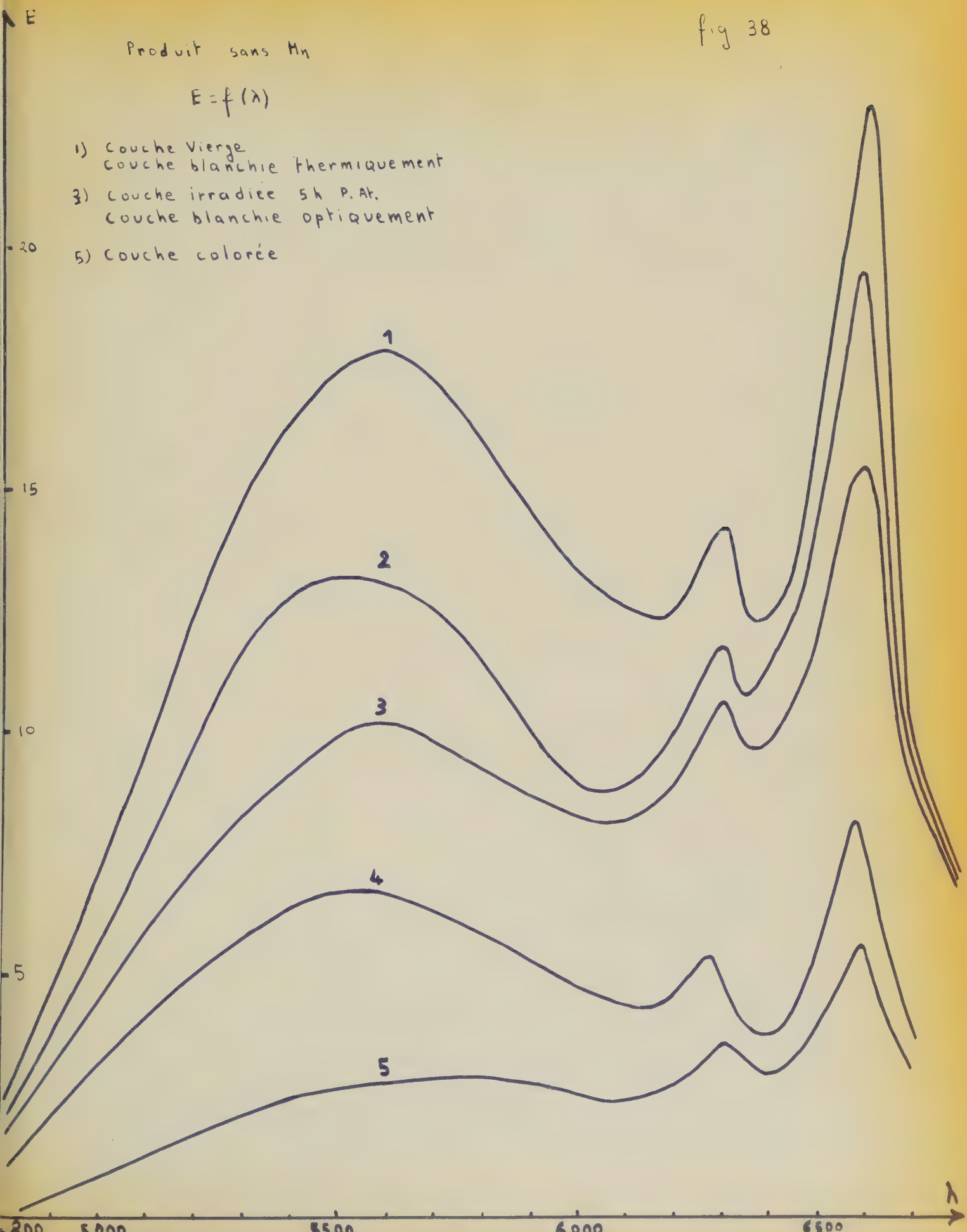
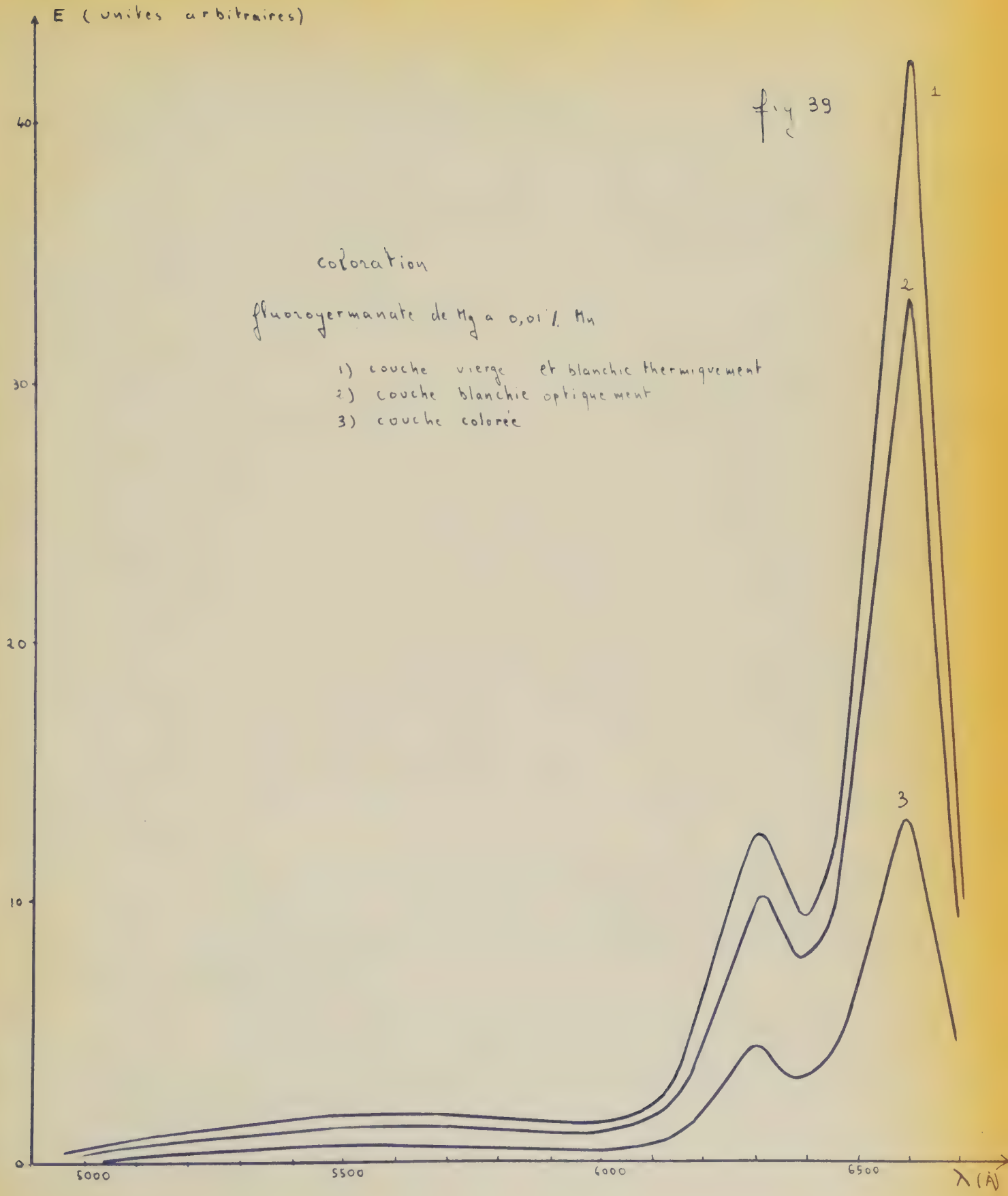


fig 39



coloration

fluorogermanate de Mg a 0,01 % Mn

1) couche vierge et blanchie thermiquement
2) couche blanchie optiquement
3) couche colorée

CHAPITRE VI

THERMOLUMINESCENCE

Au cours de l'opération du blanchîment thermique du fluorogermanate de Mg sans activateur préalablement coloré par irradiation sous vide, pendant 20 heures, au moyen d'un brûleur H P K, on observe une faible émission de thermoluminescence ; le maximum a lieu à la température de I75° C pour la vitesse de chauffage utilisée. Nous avons mesuré l'intensité de cette émission en plaçant devant la substance un photomultiplicateur 1 P 2I, dont la photocathode recevait toute l'énergie lumineuse émise.(fig. 40, courbe 2). Les mesures au-delà de 240° C ne furent pas possibles en raison de l'émission propre du four.

Nous avons comparé cette thermoluminescence à celle du produit vierge irradié pendant I5 mn, par le brûleur H P K, à la température ordinaire (courbe 1) et à celle du produit blanchi optiquement que nous avons ensuite chauffé directement (courbe 3).

Le produit blanchi thermiquement puis irradié I5 mn à la température ordinaire présente la même thermoluminescence que le produit vierge.

On voit que les variations d'intensité de la thermoluminescence au cours des différents traitements subis par la pastille suivent celles de la luminescence.

I - ETUDE SPECTRALE DE L'EMISSION

L'émission étant trop peu intense pour permettre son étude au moyen d'un monochromateur ou d'un spectrographe, nous avons essayé de délimiter le domaine spectral d'émission à l'aide d'une série de filtres Wratten de cut-off différents placés devant le photomultiplicateur.

Les essais n'ont porté que sur le produit vierge irradié I5 mn à - I96° C par un brûleur H P K, car le dispositif employé ne permettait pas de colorer la substance à - I96° C.

La courbe de thermoluminescence présente trois maxima à-I45° C, + 40° C, + I70° C (fig. 4I).

Nous avons interposé la série de filtres pour les trois maxima de la courbe et nous avons comparé les résultats à ceux obtenus avec les mêmes filtres sous excitation par 3650 Å à la température ordinaire.

Dans ce dernier cas, un filtre Wratten 2 B protégeait la photocathode de la raie 3650 Å qui risquait d'être réfléchie par la substance. Le tableau ci-après donne les rapports de l'intensité transmise par les différents filtres à l'intensité totale.

Filtre	Bande passante	Transmission	1°Max.	2°Max.	3°Max.	Excitation 20° C
2 B	λ>4000 Å	90 %	0,44	0,47	0,80	-
23 A	λ>5700 Å	87 % (6200Å)	0,03	0,04	0,08	0,09
44	4400< λ<5400 Å	56 % (4900Å)	0,I4	0,I5	0,27	0,24
46	4400< λ<5000 Å	33 % (4600Å)	0,04	0,04	0,05	0,04
53	5200< λ<5700 Å	I7 % (5500Å)	0,03	0,03	0,09	0,09
56	4800< λ<6200 Å	79 % (5300Å)	0,25	0,3I	0,55	0,57
59	4800< λ<5900 Å	69 % (5200Å)	0,I7	0,24	0,45	0,40
6I	5000< λ<5700 Å	40 % (5I00Å)	-	0,I2	0,22	0,22

On voit que la répartition spectrale du troisième maximum qui est celui observé au cours du blanchîment thermique est pratiquement identique à celle de la luminescence (une bande verte assez large). Par contre, il n'en est pas de même pour les 2 premiers maxima. Le rapport de l'intensité visible transmise par les filtres à l'intensité globale est toujours inférieur à ce qu'il est dans les mesures de luminescence pour lesquelles le filtre 2 B avait été interposé constamment. Ce résultat semble indiquer qu'une émission ultraviolette s'ajoute alors à l'émission verte.

Pour le vérifier, nous avons tracé la courbe de thermoluminescence en introduisant devant la cathode d'un photomultiplicateur 1 P 28 un filtre corning 9863 Red Purple Corex A 7-54 qui ne laisse passer que les radiations comprises entre 2400 et 4000 Å et celles supérieures à 6800 Å ; ceci n'est pas gênant,

car l'émission rouge du fluorogermanate s'arrête vers 6800 Å. On obtient bien deux maxima pour les températures - I50° C et +40° C, mais pour les températures supérieures à + I50° C, il n'y a plus d'émission ultraviolette, (fig. 44).

Nous avons également repris ces mesures avec un photomultiplicateur 1 P 2I et des filtres Wratten 6I (pour la bande verte) et 29 (pour les bandes rouges).

On retrouve pour l'émission verte les trois maxima précédents (fig. 42). Par contre, pour l'émission rouge, on observe deux faibles maxima pour T = I75° C et 300° C (fig. 43).

II - PRODUITS ACTIVES

Nous avons renouvelé ces mesures avec le produit contenant 0,0I % de Mn.

On trouve encore une émission ultraviolette de très faible intensité présentant deux maxima à - I40 et 45° C, (fig. 46). L'émission verte présente les trois mêmes pics que le produit sans Mn (fig. 47). L'émission des bandes rouges ne se produit, par contre, que pour T = +I80° C et T = + 280° C (fig. 45).

Le produit activé à 0,05 % de Mn ne présente ni émission ultraviolette, ni émission verte mesurable ; quant à l'émission rouge, elle présente deux maxima à T = +I80° C et T = +280° C, (fig. 48).

REMARQUE : Ces résultats sont seulement qualitatifs, car l'appareillage utilisé ne permet pas de réaliser une vitesse de chauf-

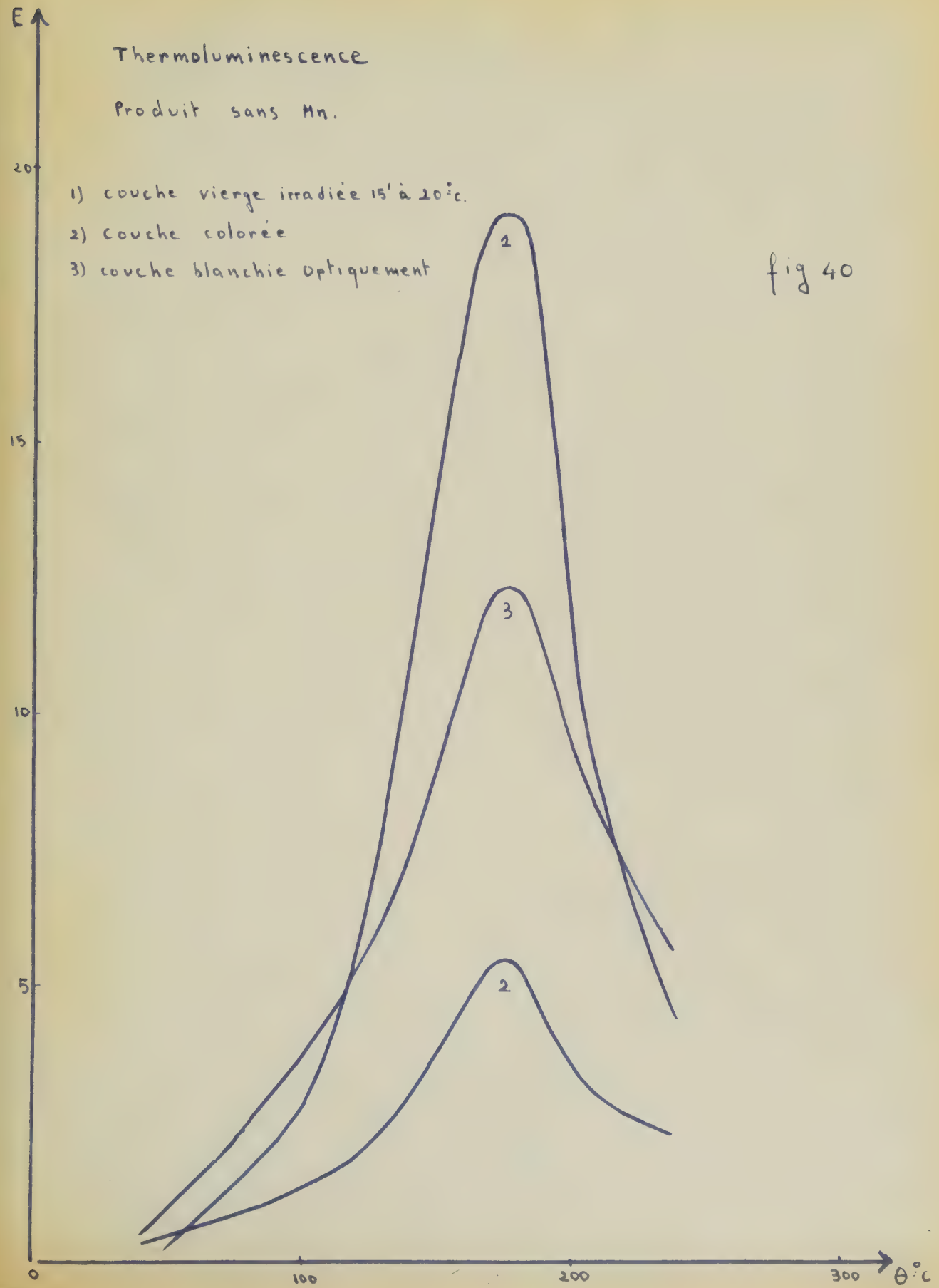
fage assez constante pour tenter d'en déduire les profondeurs des groupes de pièges responsables des différents pics de thermoluminescence. Toutefois, ils permettent de différencier les centres responsables des diverses émissions.

Thermoluminescence

Produit sans Mn.

1) couche vierge irradiée 15' à 20°c.
2) couche colorée
3) couche blanchie optiquement

fig 40



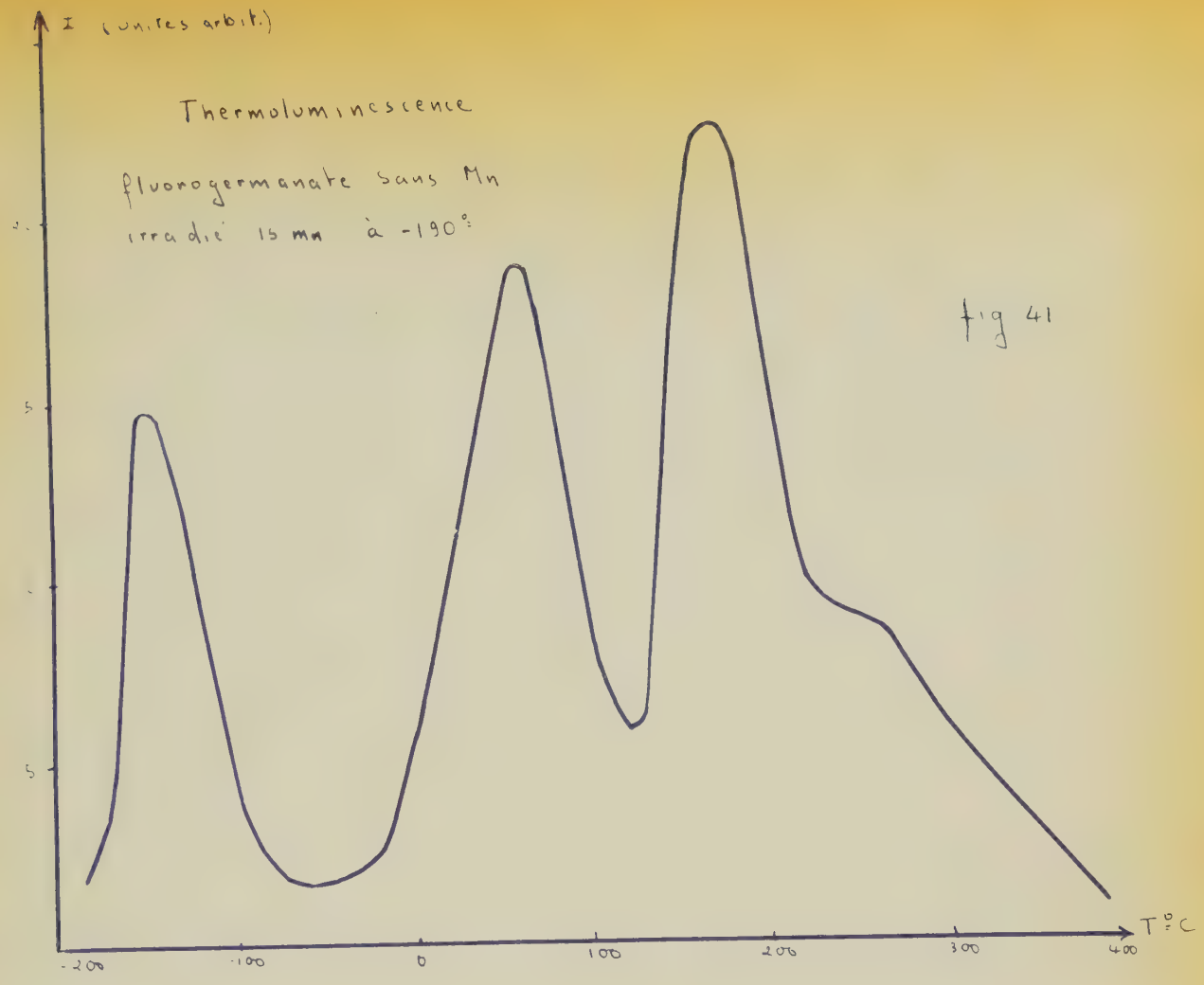

I (unités arbit.)
Thermoluminescence
fluorogermanate sans Mn
irradié 15 mn à -190°
T°C
-200
-100
0
100
200
300
400

fig 41

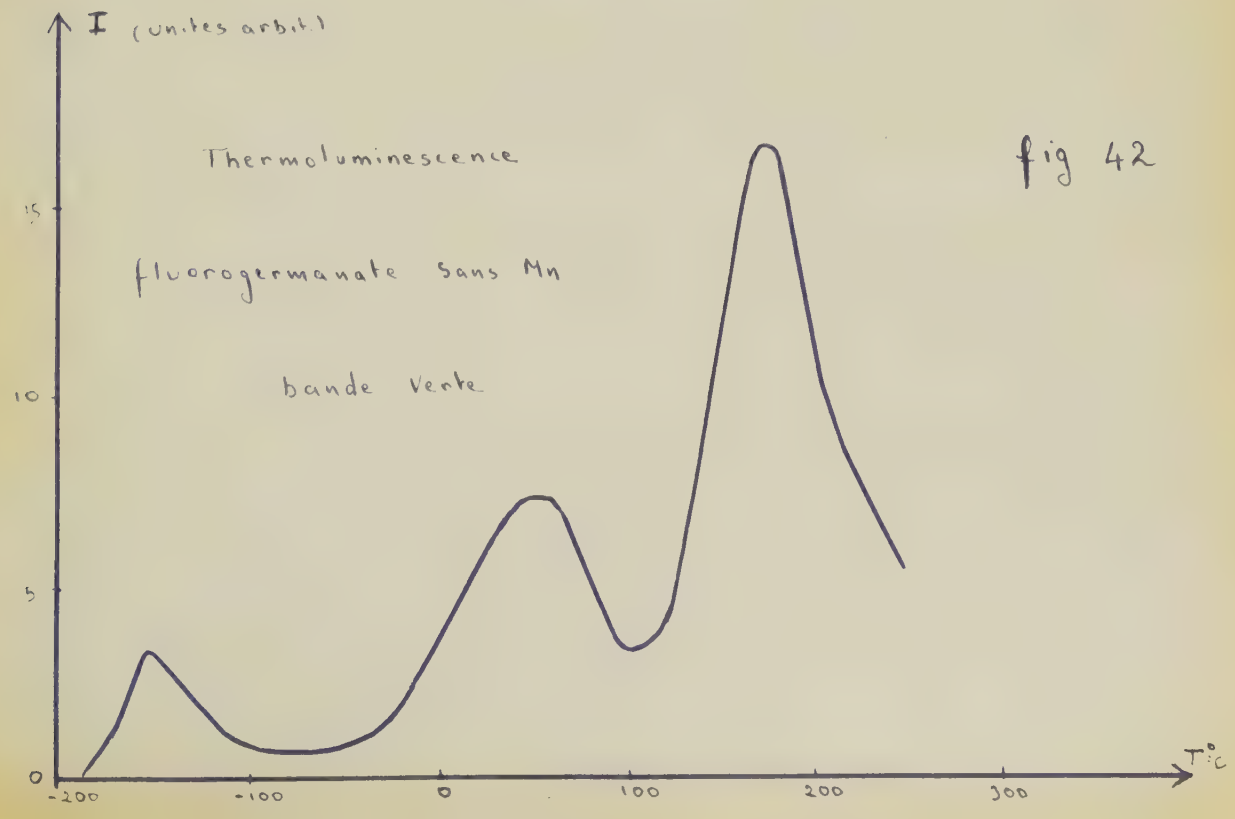

I (unités arbit.)
Thermoluminescence
fluorogermanate sans Mn
bande verte
T°C
0
5
10
15
-200
-100
0
100
200
300

fig 42

fig 43

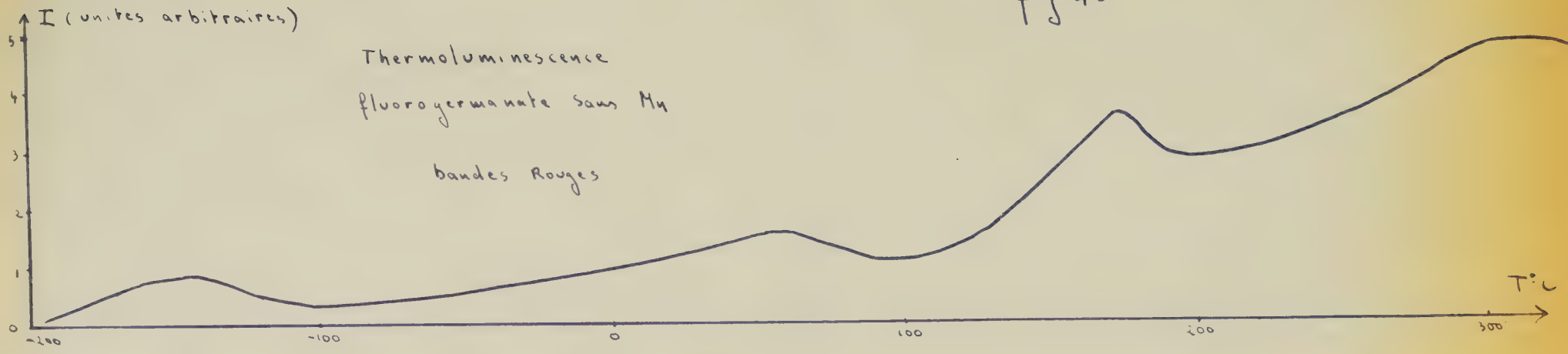
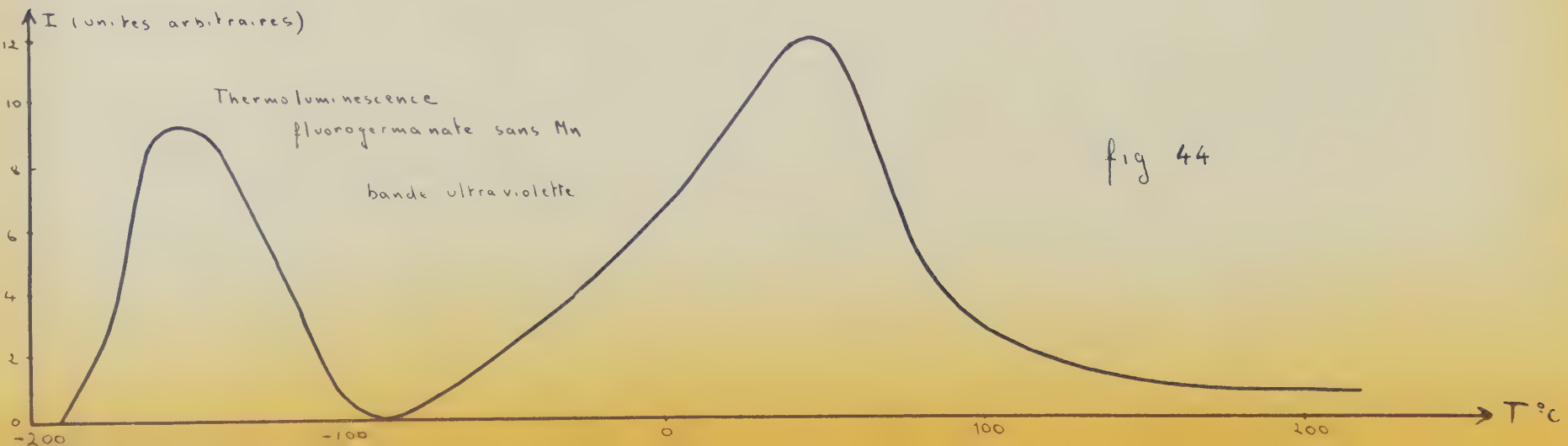

I (unités arbitraires)
Thermoluminescence
fluorogermanate sans Mn
bandes Rouges
T°C
0
1
2
3
4
5
-200
-100
0
100
200
300

fig 44


I (unités arbitraires)
Thermoluminescence
fluorogermanate sans Mn
bande ultraviolette
T°C
0
2
4
6
8
10
12
-200
-100
0
100
200

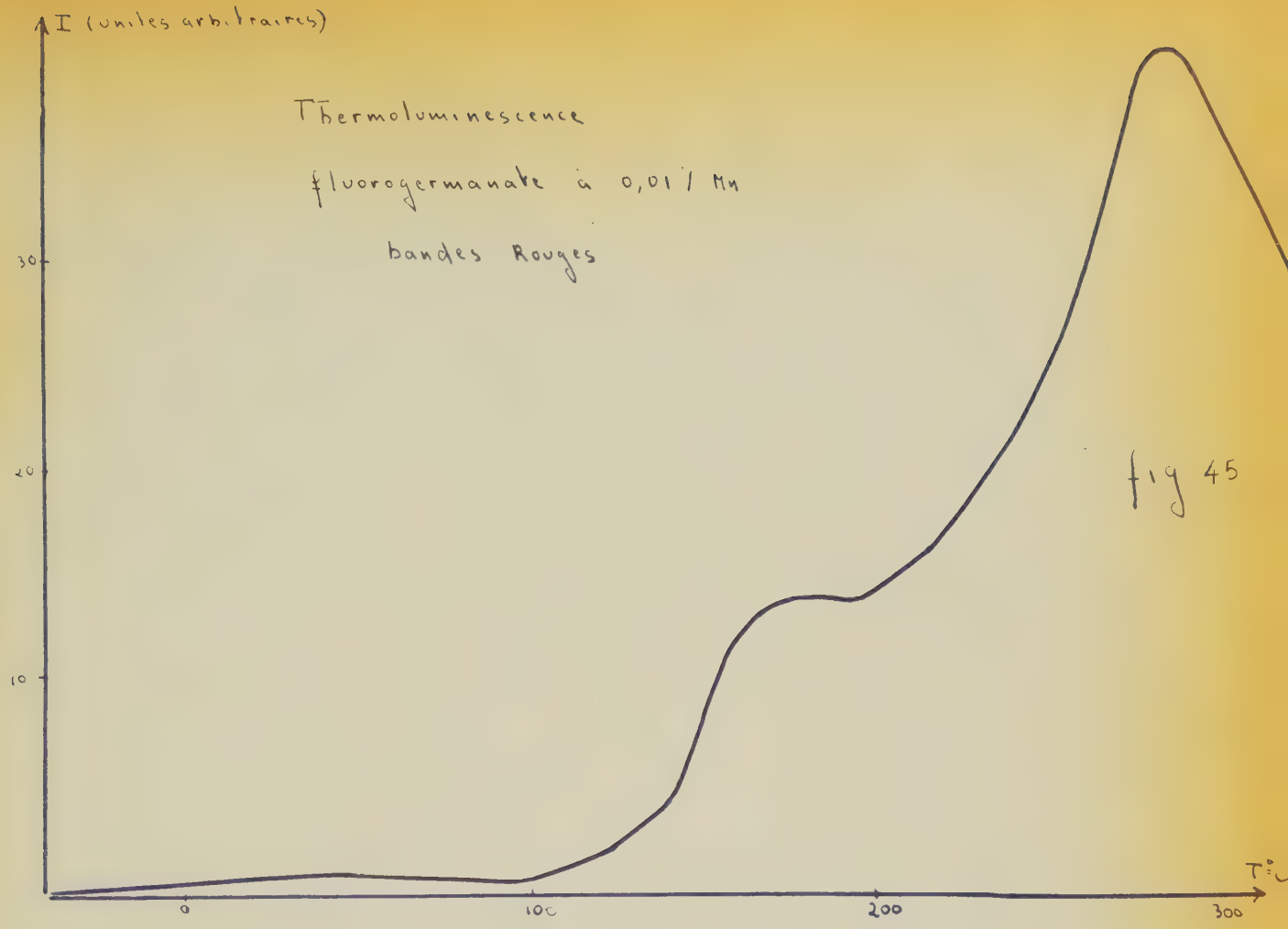

I (unités arbitraires)
Thermoluminescence
fluorogermanate à 0,01 % Mn
bandes Rouges
30
20
10
0
100
200
300
T°C

fig 45

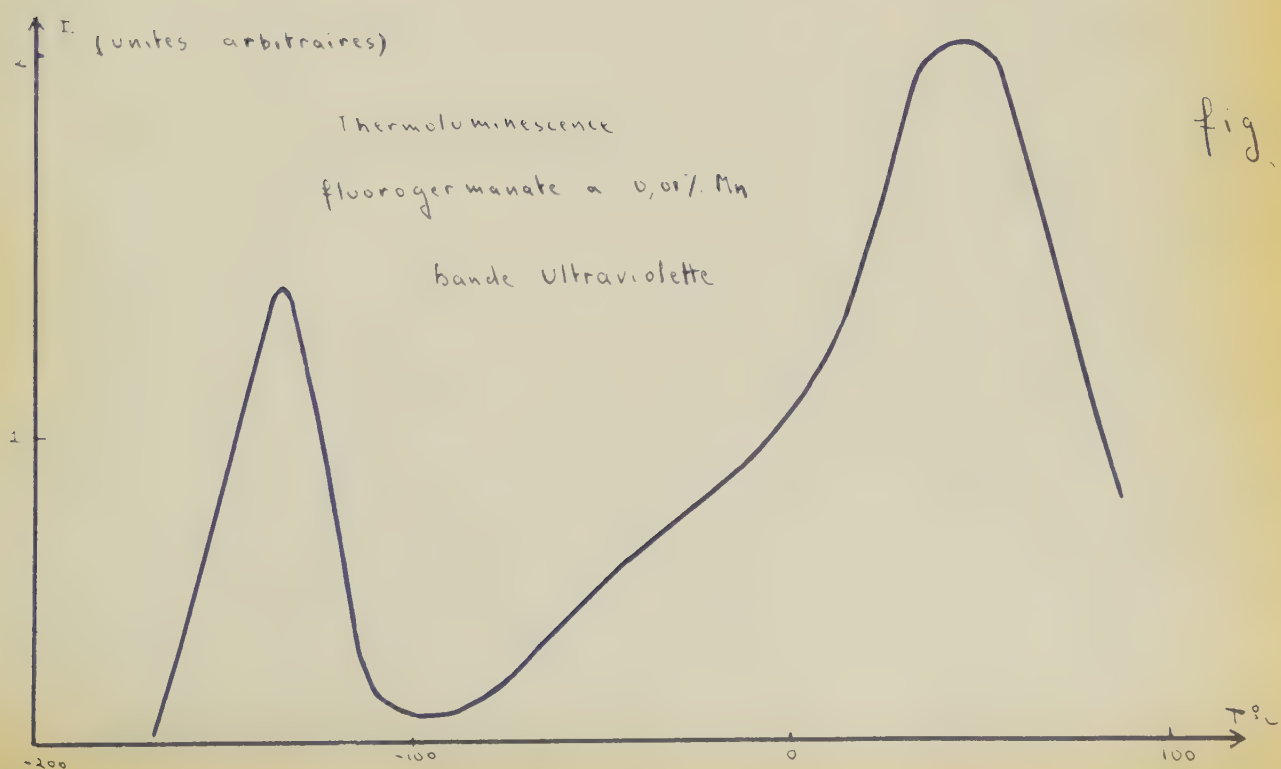

I. (unités arbitraires)
Thermoluminescence
fluorogermanate à 0,01 % Mn
bande ultraviolette
1
-200
-100
0
100
T°C

fig 46

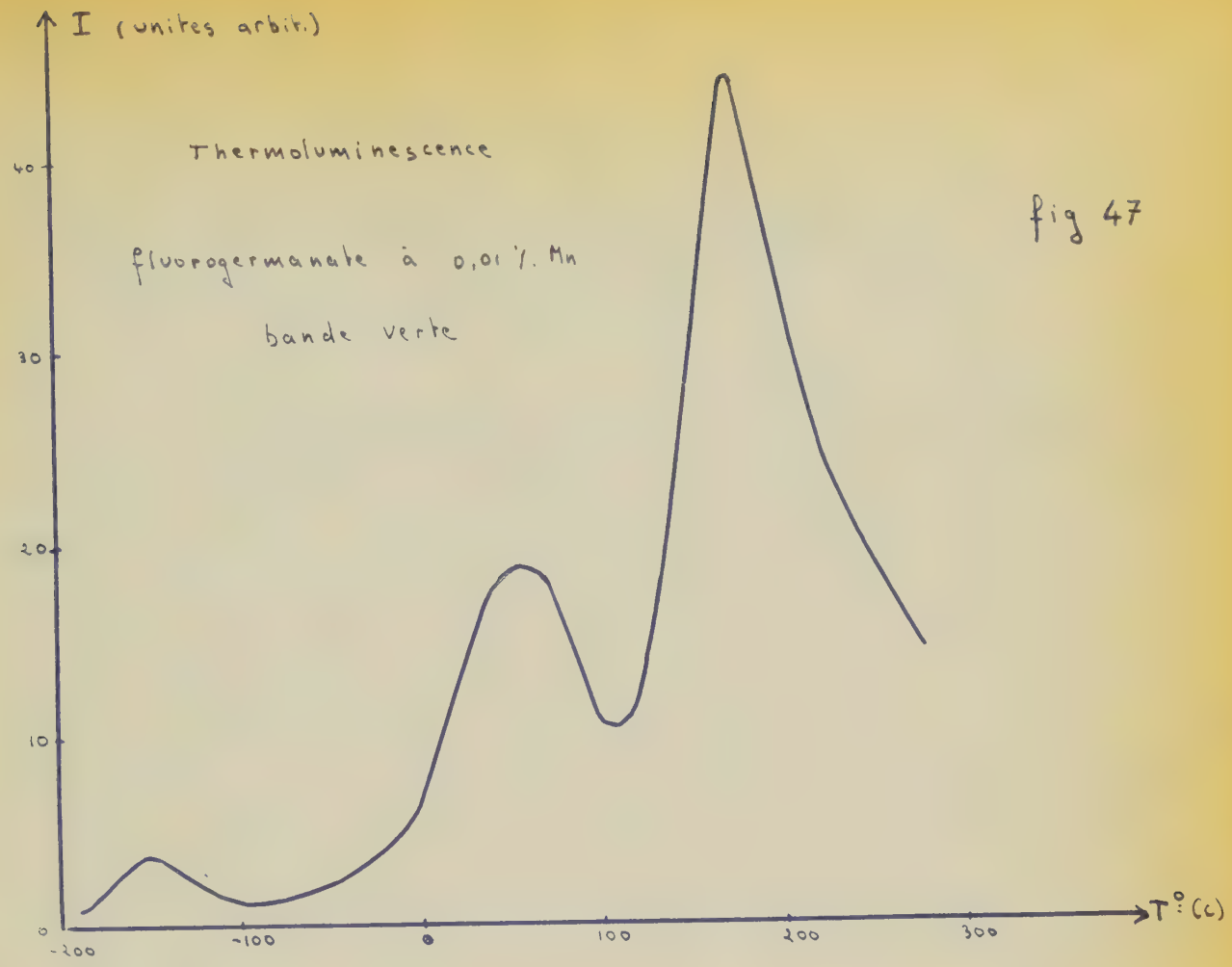

I (unites arbit.)
Thermoluminescence
fluorogermanate à 0,01 % Mn
bande verte
40
30
20
10
0
-200
-100
0
100
200
300
T° (c)

fig 47

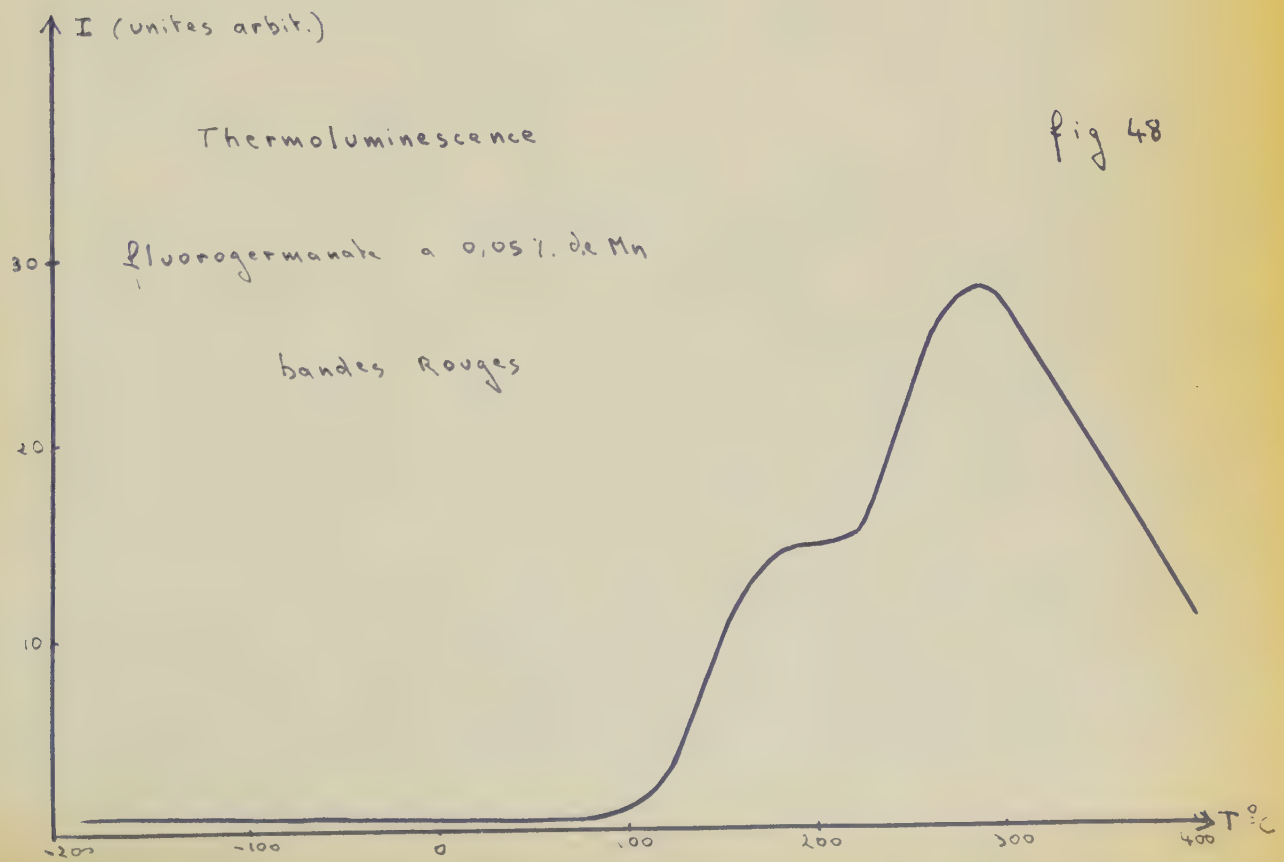

I (unites arbit.)
Thermoluminescence
fluorogermanate a 0,05 % de Mn
bandes Rouges
30
20
10
-200
-100
0
100
200
300
400
T°C

fig 48

CHAPITRE VII

ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS ET CONCLUSIONS

L'étude précédente montre que le spectre d'émission du fluorogermanate de magnésium non activé est composé de bandes rouges dues aux traces de manganèse existant dans les matériaux de base, d'une bande verte assez large ($\lambda \simeq 5600$ Å) et d'une bande ultraviolette de très faible intensité ($\lambda \simeq 3600$ Å). L'intensité de ces deux dernières bandes diminue très rapidement à mesure que la concentration en activateur manganèse augmente : La bande ultraviolette n'a pu être mise en évidence que pour le produit activé à 0,0I % et la bande verte est très peu intense pour le produit activé à 0,4 % de Mn. Par contre, pour les produits activés on constate vers 500° C une émission verte ($\lambda \simeq 5600$ Å) dont l'intensité passe par un maximum pour une teneur de 0,05 % en Mn.

Le rapport $R_1 = \frac{E\ 5600}{E\ 2537}$ est légèrement supérieur au rapport $R_2 = \frac{E\ 5600}{E\ 3650}$ à la température ambiante. Par contre, à 500°, R_1 devient très inférieur à R_2 (cf. chapitre II). Rappelons également que le spectre d'excitation de la bande verte à I8° C comprend deux bandes $\lambda = 2550$ Å et $\lambda = 3600$ Å différentes de celles des bandes rouges.

L'émission verte du fluorogermanate sans activateur préparé dans un creuset de platine est très faible, comme celle du produit sans activateur de la Société WESTINGHOUSE : Son

intensité croît légèrement aux basses températures. Le produit préparé dans un creuset de palladium présente, au contraire, la luminescence décrite précédemment.

Le fluorogermanate activé préparé dans un creuset de platine ne présente aucune bande verte à la température ambiante contrairement à celui qui a été préparé dans du palladium, mais le mode de préparation n'influe pas sur la bande verte qui est observée à 500° C.

Une étude par diffraction X fut faite sur le produit activé à 0,05 %, afin de déterminer si l'apparition de la bande verte à haute température est liée à un changement de structure du réseau (1). Aucune modification de structure n'apparaît à la température considérée. Les seules différences sont dues à l'effet d'expansion thermique qui est très sensible puisque la distance réticulaire d'un certain plan (h, k, l) passe de 2,I04 Å à I8° à 2,II5 Å à 500° C.

L'ensemble de ces résultats conduit à séparer les deux émissions vertes et à leur attribuer un mécanisme différent.

(1) - C'est M. LEGRAND, Directeur-Adjoint du Laboratoire des Rayons X du C.N.R.S. à BELLEVUE, qui a bien voulu se charger d'effectuer les spectres de diffraction X et de nous fournir les renseignements ci-dessus ; nous l'en remercions très vivement.

I - EMISSION VERTE A 500° C

Cette émission ne s'observe que pour les produits activés et est maxima pour une concentration en activateur de 0,05 %. Elle commence à apparaître à une température pour laquelle la bande 6300 Å a presque atteint sa plus forte intensité. Son maximum a lieu à une température pour laquelle les bandes rouges sont éteintes. On observe que cette bande est beaucoup plus intense sous excitation par la radiation λ=3650 Å que par la radiation λ=2537 Å. De même, le rapport des efficacités des radiations 2537 Å et 3650 Å pour l'excitation du spectre de Mn^{4+} (responsable de l'émission rouge) diminue lorsque la température croît. Enfin, l'intensité de cette bande est indépendante des conditions de préparation.

Il semble donc que l'on puisse expliquer le mécanisme de cette émission par un transfert d'énergie des centres rouges Mn^{4+} aux centres verts, vraisemblablement Mn^{++} , plutôt que par la présence d'une impureté accidentelle, car ce phénomène s'observe sur des échantillons de fluorogermanate activés de provenances diverses et il existe également dans le cas des arseniates de Mg activés au manganèse. (6)

Considérons un phosphor A, contenant des ions B en faible quantité, dans lequel un exciton formé dans un centre A normal arrive finalement dans un centre A voisin d'un ion B. Deux faits peuvent se produire : L'exciton peut soit être annihilé sans émission suivant le processus habituel, soit être transféré à l'ion B avec émission et dissipation thermique de

l'excès d'énergie.

Sur le diagramme ci-dessous (fig. 49) représentant les courbes de potentiel des états fondamentaux et excités des deux centres (courbes donnant l'énergie en fonction d'un paramètre de configuration définissant les positions de tous les atomes à la fois), on suppose que le transfert de l'énergie

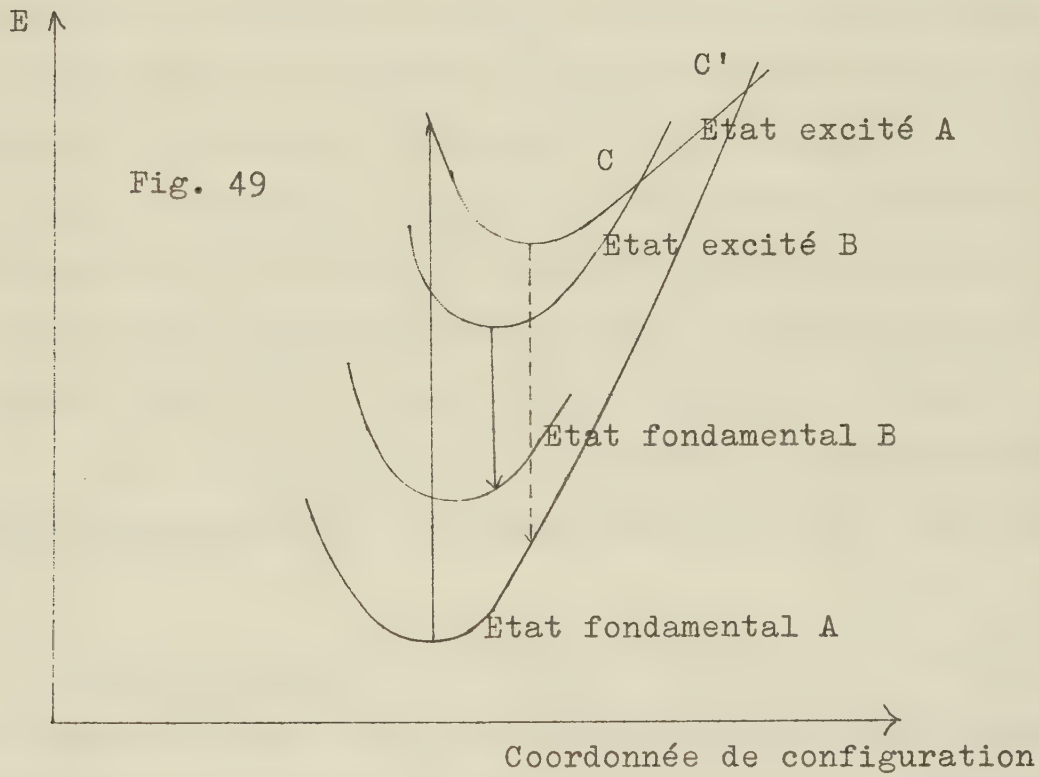


Fig. 49

d'excitation vers l'ion B (intersection C des courbes des états excités) implique une énergie d'activation plus faible que le processus de dissipation thermique (point C' des courbes de potentiel de l'état A).

Aux basses températures la fluorescence se produit

uniquement dans le centre A (transition en pointillé). Au-dessus de la température à laquelle le transfert de l'énergie d'excitation vers B devient possible la fluorescence de A est partiellement ou complètement remplacée par celle de B. Pour une température encore plus élevée, la désactivation thermique devient prédominante et la fluorescence est éteinte.

Mais le mécanisme décrit d'après ce schéma implique qu'à une élévation de température corresponde une émission de fluorescence de plus grande longueur d'onde. Toutefois, il n'est pas absolument nécessaire que cette condition soit remplie : KRÖGER signale des cas faisant intervenir les niveaux de Mn^{++}, où la fluorescence rouge est effectivement remplacée par une fluorescence verte (7). De même, LENARD mentionne le cas de Cas - Ni - F où une élévation de température du phosphor fait apparaître successivement une bande rouge, puis une bande verte (8).

Pour expliquer le phénomène observé dans le cas du fluorogermanate activé, nous avons représenté sur le diagramme de la figure 50 les différents niveaux d'énergie des centres Mn^{4+} et des centres verts, ainsi que les transitions optiques.

En fait, ce schéma est simplifié, car la courbe de potentiel de l'état excité de l'ion Mn^{4+} n'est pas unique, l'excitation intéressant plusieurs niveaux d'énergie très rapprochés, puisque l'émission rouge est constituée de plusieurs bandes (2) et (3). Mais, il suffit à expliquer le transfert d'activation

des ions Mn^{4+} aux centres verts, lorsque la température est assez élevée (point C d'intersection des courbes de potentiel des états excités des deux centres), mais inférieure à la température d'extinction de la bande verte (point C').

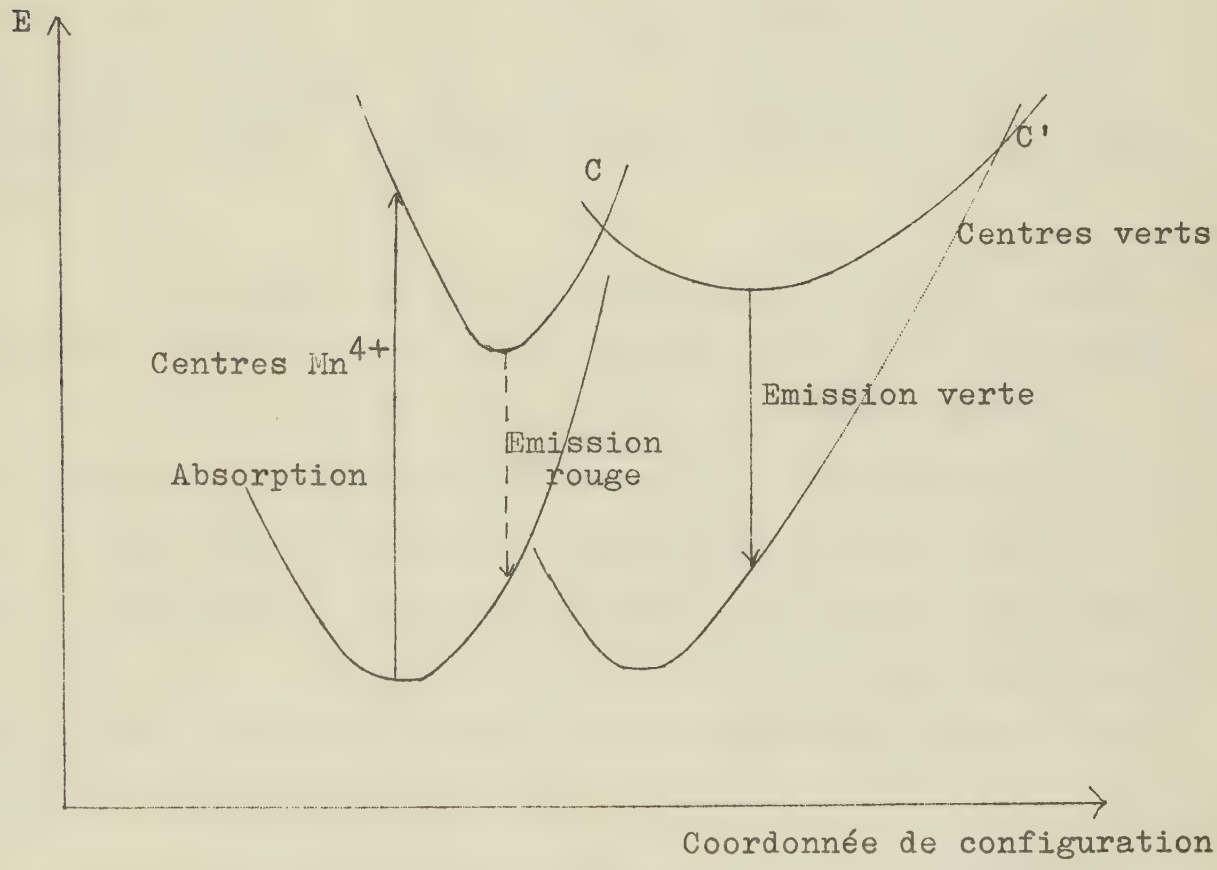


fig. 50

II - EMISSION VERTE A LA TEMPERATURE AMBIANTE ET EMISSION ULTRA-VIOLETTE

- L'émission verte à la température ambiante décroît très rapidement avec la concentration en Mn pour les produits préparés dans un creuset de palladium. D'autre part, elle est

très faible pour les échantillons préparés dans un creuset de platine, et, dans ce cas son intensité augmente légèrement aux basses températures.

- L'émission ultraviolette ne s'observe que pour le fluorogermanate non activé et pour le produit contenant 0,0I % de Mn, c'est-à-dire ceux pour lesquels la bande verte est la plus intense. De plus, nous n'avons constaté aucune émission ultraviolette liée à l'émission verte à 500° C pour les produits activés.

- Il semble donc qu'il existe deux phénomènes distincts produisant l'émission verte : En premier lieu, une luminescence verte très faible due peut-être à Mn^{++} dont l'intensité décroît quand la température augmente et une émission verte un peu plus intense due à une impureté introduite accidentellement en cours de préparation (vraisemblablement du palladium) qui croît de - I96° C à 0°, puis décroît à mesure que la température augmente ; cette dernière émission correspondant aux bandes d'absorption $\lambda \simeq 2500$ et $\lambda = 3600$ Å.

En raison de la faible intensité de l'émission, il n'a pas été possible d'apporter la preuve que sa composition spectrale est identique à haute et à basse température ou qu'elle est différente, car la différence si elle existe, est assez peu marquée. Aussi, peut-on supposer que l'élément étranger responsable de l'émission verte à basse température intensifie cette dernière plutôt qu'il ne la crée et que dans les deux cas les centres luminogènes sont les mêmes.

Enfin, l'émission ultraviolette pourrait se rattacher également à l'impureté introduite, puisque son intensité semble liée à celle de la bande verte, sauf à température élevée.

III - AFFAIBLISSEMENT DE LA LUMINESCENCE PAR COLORATION

Ce phénomène peut être simplement dû au fait que la probabilité d'absorption des quanta incidents est beaucoup plus forte dans les centres colorés que dans les centres luminogènes verts ou Mn^{4+} ; le produit coloré devient en effet très absorbant dans le domaine spectral d'excitation des bandes vertes et rouges (cf. Thèse de 3ème Cycle de DAILLER). Mais il est possible que l'affaiblissement de la luminescence soit lié directement à la sensibilisation de la photoconductibilité et à l'apparition de la coloration (cf. Thèse DAILLER) et que par suite les électrons des centres verts et rouges interviennent dans les mécanismes proposés par DAILLER pour interprêter les deux phénomènes observés ; l'émission de ces centres se trouverait alors éteinte. Les résultats obtenus ne permettent toutefois pas de choisir entre ces deux hypothèses, bien que la première paraisse plus vraisemblable.

IV - CONCLUSIONS

1°) - Nous avons tout d'abord étudié la fluorescence du fluorogermanate de magnésium non activé.

Le spectre d'émission de ce phosphor se compose d'une bande ultraviolette de très faible intensité ($\lambda = 3600$ Å), d'une

bande verte assez large (λ = 5600 Å) et de deux bandes rouges dues aux traces de manganèse préexistant dans les produits de base. L'énergie de l'émission ultraviolette décroît avec la température de - 196° C à + 20° C. Celle de l'émission verte passe par un maximum pour 0° C, puis diminue pour s'annuler vers 350° C. Enfin, l'émission rouge est maximale vers 400° C.

Le spectre d'excitation de la bande verte est composé de deux bandes (λ = 2550 Å et λ = 3600 Å) distinctes des bandes d'excitation de l'émission rouge (λ = 2900 Å et 4200 Å).

Nous avons préparé plusieurs échantillons de fluorogermanate de magnésium non activé dans des conditions différentes. Les émissions de fluorescence ultraviolette et verte ne sont pratiquement observables que pour les produits préparés dans un creuset de palladium. Il semble donc que ces deux émissions soient liées à la présence dans la substance de petites quantités de palladium introduites en cours de préparation.

2°) - Nous avons ensuite cherché si l'on retrouvait ces différentes émissions pour le fluorogermanate de magnésium activé au manganèse.

Les intensités des bandes ultraviolette et verte diminuent très rapidement quand la concentration en manganèse augmente et qu'en conséquence les bandes rouges deviennent plus intenses.

L'intensité des bandes rouges du produit activé est maximale pour une température de 400° C ; celle de la bande verte qui est beaucoup plus faible passe par un maximum pour 0° C,

puis décroît pour s'annuler presque complètement vers 300° C. Mais si l'on continue de chauffer le phosphor, on observe à nouveau une émission verte relativement intense vers 500° C.

Cette dernière émission est indépendante des conditions de préparation. Nous l'avons attribuée à un transfert d'énergie des centres rouges Mn^{4+} aux centres verts qui sont constitués vraisemblablement par des ions Mn^{2+}.

3°) - Nous avons également étudié l'influence d'une irradiation prolongée du fluorogermanate par l'ultraviolet de courte longueur d'onde ($\lambda < 3000$ Å) dans l'air à la pression atmosphérique et sous vide.

L'irradiation sous vide produit une coloration du fluorogermanate (cf. Thèse DAILLER), qui s'accompagne d'une diminution importante de la luminescence. En irradiant l'échantillon préalablement coloré à l'air sous la pression atmosphérique, ce dernier redevient blanc, mais la luminescence n'est que partiellement rétablie. Par contre, un chauffage à 400° C pendant deux heures redonne la luminescence d'origine.

4°) - Enfin, nous avons étudié la répartition spectrale de l'émission de thermoluminescence du produit non activé.

De - I96° C à 400° C, on observe trois maxima importants à - I45° C, 40° C et + I70° C. L'énergie des deux premiers n'est composée que des bandes ultraviolette et verte ; par contre, la répartition spectrale de l'énergie dans le rayonnement de thermoluminescence à + I70° C est identique à celle du spectre de fluorescence. Ces résultats peuvent s'interprêter par

l'existence de niveaux pièges de faible énergie dans les centres responsables des émissions verte et ultraviolette, alors que seuls des niveaux pièges plus profonds interviendraient dans l'émission rouge observée en thermoluminescence.

B I B L I O G R A P H I E

(1) - L. THORINGTON - J.O.S.A. 40 N° 9 (I950) p. 579 - 583

(2) - C. H. HAAKE et KEMENY - Bulletin of the Am. Phys. Soc. 3, N° 1 (I958) p. 46

- G. KEMENY et C. H. HAAKE - The Journal of Chemical Physics Vol. 33, N° 3 Sept. I960 p. 783 - 789

- C. H. HAAKE - The Journal of the electrochemical Society Vol. I08, N° 1, January I96I p. 78 - 82

(3) - G. BARBE - Thèse 3ème Cycle. LYON I959

(4) - G. DEJARDIN - J. JANIN - J. C. SOUILLAT - Comptes-rendus des Séances de l'Académie des Sciences, t. 25I, p. 2678 - 2680

(5) - G. DEJARDIN - J. JANIN - M. DAILLER - Comptes-rendus des Séances de l'Académie des Sciences, t. 252, p. 400 - 402

- M. DAILLER - Thèse 3ème Cycle. LYON I962

(6) - M. TRAVNICEK, F. A. KRÖGER - Physica - I952 I8 p. 33 - 42

- M. F. RAMEL - D. E. S. LYON I96I

(7) - F. A. KRÖGER - Some aspects of the Luminescence of Solids p. 233 - 234

(8) - P. LENARD - Handbuch der experimental Physik XXIII 2 Teil p. 749

Vu :

Les Membres du Jury,

Signé : G. DEJARDIN
J. JANIN
R. GRANDMONTAGNE
M. DUFAY

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé :

Pour le Doyen, l'Assesseur
J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 19 Février 1962

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

Signé : P. LOUIS

Vu :

les Membres du Jury,

Signé : G. DELARDIN
J. JANIN
R. GRANDMONTAGNE
M. DUFAY

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé :

Pour le Doyen, l'Assesseur
J. BRACONNIER

Vu et accordé la permis d'imprimer :

Lyon, le 19 Février 1962

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

Signé : P. BOUIS